

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES DO ÁCIDO LÁURICO E  
METANOL EM CO<sub>2</sub>**

FRANCIELE MEIRA FERREIRA

CURITIBA

2010

FRANCIELE MEIRA FERREIRA

**EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES DO ÁCIDO LÁURICO E  
METANOL EM CO<sub>2</sub>**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Papa Matar Ndiaye

Co-orientador: Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza

CURITIBA

2010



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ  
Setor de Tecnologia

## ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Aos dezenove dias do mês de março de 2010, no Salão Nobre do Setor de Tecnologia, no Centro Politécnico – UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Júnior, coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, a Banca Examinadora para a nona defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, foi constituída pelos professores doutores: Papa Matar Ndiaye (orientador-UFPR), Marcos Lucio Corazza (co-orientador-UFPR), Cláudio Dariva (UNIT) e Luiz Fernando de Lima Luz Júnior (UFPR) às 9:30 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **Franciele Meira Ferreira** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “*Equilíbrio de Fases a Altas Pressões do Ácido Láurico e Metanol e CO<sub>2</sub>*”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 62 e 63 da resolução 62/03 de 22.07.2003).

Curitiba, 19 de março de 2010.

Prof. Dr. Papa Matar Ndiaye  
(PPGEQ/UFPR) - Orientador

Prof. Dr. Marcos Lucio Corazza  
(PPGEQ/UFPR) Co-orientador

Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Júnior  
(PPGEQ/UFPR) – Membro

Prof. Dr. Claudio Dariva  
(UNIT) – Membro

Aos meus pais, minha irmã e toda minha família pelo amor, carinho e apoio dado durante todas as etapas da minha vida.

Ao meu amado Carlos Henrique pelo amor, companheirismo e dedicação em todos os momentos.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	vii
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xii
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA.....	1
1.2. OBJETIVOS.....	4
1.3. ESCOPO.....	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1. PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	6
2.1.1. Catálise Heterogênea na Produção de Biodiesel.....	10
2.1.2. Fluidos Supercríticos na Produção de Biodiesel.....	12
2.2. COMPORTAMENTO DE FASES DE SISTEMAS ENVOLVENDO CO <sub>2</sub> , ÁCIDO LÁURICO E METANOL.....	16
3. MEDIDAS EXPERIMENTAIS.....	21
3.1. MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
3.1.1. Materiais.....	21

3.1.2. Aparato Experimental.....	21
3.1.3. Procedimento Experimental.....	25
3.1.4. Validação da Unidade Experimental.....	29
3.2. RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	30
3.2.1. Sistema CO <sub>2</sub> (1) + Ácido Láurico(3).....	30
3.2.2. Sistema CO <sub>2</sub> (1) + Metanol(2) + Ácido Láurico(3) – RMA 2:1.....	37
3.2.3. Sistema CO <sub>2</sub> (1) + Metanol(2) + Ácido Láurico(3) – RMA 6:1.....	44
4. MODELAGEM TERMODINÂMICA.....	47
4.1. FORMULAÇÃO DO PROBLEMA DE EQUILÍBRIO.....	47
4.2. EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON.....	50
4.3. RESULTADOS DA MODELAGEM TERMODINÂMICA.....	51
4.3.1. Estimação dos Parâmetros de Interação Binária.....	51
4.3.2. Sistema CO <sub>2</sub> (1) + Metanol(2).....	55
4.3.3. Sistema CO <sub>2</sub> (1) + Ácido Láurico(3).....	56
4.3.4. Sistema CO <sub>2</sub> (1) + Metanol(2) + Ácido Láurico(3) – RMA 2:1.....	60
4.3.5. Sistema CO <sub>2</sub> (1) + Metanol(2) + Ácido Láurico(3) – RMA 6:1.....	64
5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	66
5.1. CONCLUSÕES.....	66
5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68
APÊNDICE A.....	78

## **AGRADECIMENTOS**

- Ao professor Papa Matar Ndiaye pela amizade, ensinamentos e a orientação para a conclusão deste trabalho;
- Ao professor Marcos Lúcio Corazza pela amizade, ensinamentos e à dedicada co-orientação dada para a realização deste trabalho;
- Ao mestrando Rafael Mengoti Charin pela amizade e pelo auxílio prestado durante a realização dos experimentos;
- A aluna de iniciação científica Thais Franciele Hamilko pela amizade e pela ajuda durante a realização dos experimentos;
- Aos colegas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, em especial Bárbara, Bruna, Rodrigo e Alexandro pelo convívio, companheirismo e amizade.
- Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFPR pela oportunidade de realização deste trabalho;
- A Agência Nacional de Petróleo – ANP pela concessão da bolsa de mestrado;
- A FINEP pelo apoio financeiro;
- A todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Reação de esterificação de ácidos graxos em um meio catalisado.....	6
Figura 2.2 – Mecanismo de esterificação de ácidos graxos (Smith e March, 2007).....	7
Figura 2.3 – Reação global de transesterificação de triglicerídeos. (Ma e Hanna, 1999).....	7
Figura 2.4 – As reações consecutivas da transesterificação de triglicerídeos (Freedman <i>et al.</i> 1986).....	8
Figura 2.5 – Mecanismo de transesterificação em meio alcalino (Schuchardt <i>et al.</i> , 1998).....	9
Figura 2.6 – Dados experimentais de Bharath <i>et al.</i> , (1993) e preditos para o sistema CO <sub>2</sub> + ácido láurico a 333,15 K. (Araújo e Meireles, 2000).....	19
Figura 3.1 - Diagrama esquemático do aparato experimental.....	22
Figura 3.2 – Comparação dos dados experimentais obtidos neste trabalho e os reportados na literatura por Bamberger <i>et al.</i> (1988) e Bharath <i>et al.</i> (1993) para o sistema CO <sub>2</sub> + ácido láurico, a 313K e 333K.....	29
Figura 3.3 – Diagrama P-x-y dos dados experimentais do sistema CO <sub>2</sub> (1) + ácido láurico(3).....	33
Figura 3.4 – Diagrama P-T dos dados experimentais do sistema CO <sub>2</sub> (1) + ácido láurico(3), para composição molar de CO <sub>2</sub> z <sub>1</sub> =0,7524.....	34
Figura 3.5 – Diagrama P-T dos dados experimentais do sistema CO <sub>2</sub> (1) + ácido láurico(3), para composição molar de CO <sub>2</sub> z <sub>1</sub> =0,8196.....	34
Figura 3.6 – Diagrama P-T dos dados experimentais do sistema CO <sub>2</sub> (1) + ácido láurico(3), para composição molar de CO <sub>2</sub> z <sub>1</sub> =0,9129.....	35



Figura 3.7 – Diagrama P-T dos dados experimentais do sistema CO <sub>2</sub> (1) + ácido láurico(3), para composição molar de CO <sub>2</sub> z <sub>1</sub> =0,9761.....	35
Figura 3.8 – Diagrama P-T dos dados experimentais do sistema CO <sub>2</sub> (1) + ácido láurico(3), para composição molar de CO <sub>2</sub> z <sub>1</sub> =0,9887.....	36
Figura 3.9 – Diagrama P-T dos dados experimentais do sistema CO <sub>2</sub> (1) + ácido láurico(3), para composição molar de CO <sub>2</sub> z <sub>1</sub> =0,9955.....	36
Figura 3.10 – Diagrama P-x-y dos dados experimentais obtidos do sistema CO <sub>2</sub> (1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 2:1.....	39
Figura 3.11 – Diagrama P-x-y a 343,15K comparando os dados obtidos para o sistema binário CO <sub>2</sub> +ácido láurico e o ternário CO <sub>2</sub> +metanol+ácido láurico RMA 2:1.....	40
Figura 3.12 – Diagrama P-T dos dados experimentais do sistema CO <sub>2</sub> (1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 2:1, para composições molares de CO <sub>2</sub> z <sub>1</sub> =0,4617, z <sub>1</sub> =0,5710, z <sub>1</sub> =0,6675 e z <sub>1</sub> =0,7492.....	41
Figura 3.13 – Diagrama P-T dos dados experimentais do sistema CO <sub>2</sub> (1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 2:1, para composição molar de CO <sub>2</sub> z <sub>1</sub> =0,8248.....	41
Figura 3.14 – Diagrama P-T dos dados experimentais do sistema CO <sub>2</sub> (1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 2:1, para composição molar de CO <sub>2</sub> z <sub>1</sub> =0,8590.....	42
Figura 3.15 – Diagrama P-T dos dados experimentais do sistema CO <sub>2</sub> (1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 2:1, para composição molar de CO <sub>2</sub> z <sub>1</sub> =0,8886.....	42
Figura 3.16 – Diagrama P-T dos dados experimentais do sistema CO <sub>2</sub> (1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 2:1, para composição molar de CO <sub>2</sub> z <sub>1</sub> =0,9194.....	43
Figura 3.17 – Diagrama P-T dos dados experimentais do sistema CO <sub>2</sub> (1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 2:1, para composições molares de CO <sub>2</sub> z <sub>1</sub> =0,9479, z <sub>1</sub> =0,9642, z <sub>1</sub> =0,9745 e z <sub>1</sub> =0,9895.....	43

Figura 3.18 – Diagrama P-x-y dos dados experimentais obtidos do sistema CO <sub>2</sub> (1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 6:1.....	45
Figura 3.19 – Diagrama P-T dos dados experimentais do sistema CO <sub>2</sub> (1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 6:1, para composições molares de CO <sub>2</sub> z <sub>1</sub> =0,3414, z <sub>1</sub> =0,5598, z <sub>1</sub> =0,7474 e z <sub>1</sub> =0,9182.....	46
Figura 4.1 – Diagrama P-x-y do sistema CO <sub>2</sub> (1) + metanol(2). Dados experimentais obtidos por Joung <i>et al.</i> (2001) e modelagem termodinâmica utilizando a equação PR.....	55
Figura 4.2 – Diagrama P-x-y do sistema CO <sub>2</sub> (1) + ácido láurico(3). Dados experimentais e modelagem utilizando a equação PR.....	56
Figura 4.3 – Diagrama P-T do sistema CO <sub>2</sub> (1) + ácido láurico(3) para composição molar de CO <sub>2</sub> z <sub>1</sub> = 0,7524. Dados experimentais e modelagem utilizando a equação PR.....	57
Figura 4.4 – Diagrama P-T do sistema CO <sub>2</sub> (1) + ácido láurico(3) para composição molar de CO <sub>2</sub> z <sub>1</sub> = 0,8196. Dados experimentais e modelagem utilizando a equação PR.....	57
Figura 4.5 – Diagrama P-T do sistema CO <sub>2</sub> (1) + ácido láurico(3) para composição molar de CO <sub>2</sub> z <sub>1</sub> = 0,9129. Dados experimentais e modelagem utilizando a equação PR.....	58
Figura 4.6 – Diagrama P-T do sistema CO <sub>2</sub> (1) + ácido láurico(3) para composição molar de CO <sub>2</sub> z <sub>1</sub> = 0,9761. Dados experimentais e modelagem utilizando a equação PR.....	58
Figura 4.7 – Diagrama P-T do sistema CO <sub>2</sub> (1) + ácido láurico(3) para composição molar de CO <sub>2</sub> z <sub>1</sub> = 0,9887. Dados experimentais e modelagem utilizando a equação PR.....	59
Figura 4.8 – Diagrama P-T do sistema CO <sub>2</sub> (1) + ácido láurico(3) para composição molar de CO <sub>2</sub> z <sub>1</sub> = 0,9955. Dados experimentais e modelagem utilizando a equação PR.....	59

Figura 4.9 – Diagrama P-T do sistema CO <sub>2</sub> (1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 2:1 para as composições $z_1=0,5710$ e $z_1=0,9479$ . Comparativo entre os ajustes realizados.....	61
Figura 4.10 – Diagrama P-T do sistema CO <sub>2</sub> (1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 2:1 para as composições $z_1=0,4617$ , $z_1=0,5710$ , $z_1=0,6675$ e $z_1=0,7492$ . Dados experimentais e modelagem utilizando a equação de PR.....	62
Figura 4.11 – Diagrama P-T do sistema CO <sub>2</sub> (1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 2:1 para a composição $z_1=0,8248$ . Dados experimentais e modelagem utilizando a equação de PR.....	62
Figura 4.12 – Diagrama P-T do sistema CO <sub>2</sub> (1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 2:1 para a composição $z_1=0,8886$ . Dados experimentais e modelagem utilizando a equação de PR.....	63
Figura 4.13 – Diagrama P-T do sistema CO <sub>2</sub> (1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 2:1 para a composição $z_1=0,9194$ . Dados experimentais e modelagem utilizando a equação de PR.....	63
Figura 4.14 – Diagrama P-T do sistema CO <sub>2</sub> (1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 2:1 para as composições $z_1=0,9479$ e $z_1=0,9642$ . Dados experimentais e modelagem utilizando a equação de PR.....	64
Figura 4.15 – Diagrama P-T do sistema CO <sub>2</sub> (1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 6:1 para as composições $z_1=0,3414$ , $z_1=0,5598$ , $z_1=0,7474$ e $z_1=0,9182$ . Dados experimentais e modelagem utilizando a equação de PR.....	65

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Base de dados experimentais para o sistema CO <sub>2</sub> + ácido láurico presentes na literatura.....	17
Tabela 3.1 – Propriedades dos compostos utilizadas no cálculo da composição global da mistura.....	21
Tabela 3.2 – Dados experimentais LV, LL, LLV e FF obtidos para o sistema CO <sub>2</sub> (1) + ácido láurico(3).....	31
Tabela 3.3 – Dados experimentais SF obtidos para o sistema CO <sub>2</sub> (1) + ácido láurico(3).....	31
Tabela 3.4 – Composições molares estudadas para o sistema CO <sub>2</sub> (1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 2:1.....	37
Tabela 3.5 – Dados experimentais obtidos para o sistema CO <sub>2</sub> (1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 2:1.....	38
Tabela 3.6 – Composições molares estudadas para o sistema CO <sub>2</sub> (1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 6:1.....	44
Tabela 3.7 – Dados experimentais obtidos para o sistema CO <sub>2</sub> (1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 6:1.....	44
Tabela 4.1 – Propriedades dos compostos puros empregados nesse trabalho.....	52
Tabela 4.2 – Variáveis $y_i^{calc}$ e $y_i^{exp}$ em função do tipo do ponto experimental.....	53
Tabela 4.3 – Parâmetros de interação binária estimados.....	55

## RESUMO

Nos últimos anos, a utilização de catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel tem atraído particular atenção devido às vantagens apresentadas na redução dos custos e na simplificação das operações para a purificação do produto. Neste contexto, carboxilatos lamelares como o laurato de zinco vem sendo avaliados como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel, com resultados promissores na reação de esterificação metílica do ácido láurico em temperaturas próximas a 150°C. A condução da reação na presença de um solvente supercrítico, como o CO<sub>2</sub>, pode melhorar a taxa de transferência de massa entre as fases álcool e ácido graxo, aumentando o rendimento da reação. O estudo termodinâmico do meio reacional na presença do dióxido de carbono é um aspecto fundamental para a otimização dos processos de produção e purificação do biodiesel usando este novo catalisador. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi investigar o comportamento de fases em altas pressões de sistemas binários e ternários envolvendo o CO<sub>2</sub>, metanol e ácido láurico. Os experimentos de equilíbrio de fases foram realizados empregando o método estático sintético numa célula de equilíbrio de volume variável, numa faixa de temperaturas de 293 a 343 K, pressões de até 240 bar e numa faixa de frações molares do CO<sub>2</sub> de 0,7524 a 0,9955 para o sistema binário CO<sub>2</sub> + ácido láurico, de 0,4616 a 0,9895 para o sistema ternário CO<sub>2</sub> + metanol + ácido láurico com razão molar metanol:ácido láurico de 2:1 e 0,3414 a 0,9182 para o sistema ternário CO<sub>2</sub> + metanol + ácido láurico com razão molar metanol:ácido láurico de 6:1. Transições do tipo líquido-vapor, líquido-líquido, líquido-líquido-vapor, fluido-fluido e sólido-fluido foram visualmente observadas. A equação de estado de Peng-Robinson com regras de misturas quadráticas de van der Waals junto com o modelo de fugacidade para sólidos proposto por Prausnitz *et al.* (1999) foi empregado para a modelagem termodinâmica dos sistemas investigados. Qualitativamente, houve uma concordância satisfatória entre os resultados experimentais e teóricos.

**Palavras-chave:** equilíbrio de fases, ácido láurico, dióxido de carbono, metanol.

## ABSTRACT

Nowadays, the use of heterogeneous catalysts for biodiesel production has been attracted particular attention due the advantages presented in costs reduction and simplification of products purification. In this context lamellar carboxylates catalysts, such as zinc laurate, have been used with promising results for esterification of lauric acid to biodiesel production, at temperatures close to 150°C. The use of a supercritical solvent like carbon dioxide, in the reaction media, can improve mass transfer between fatty and alcohol phases to raise biodiesel yield. The thermodynamic study of reaction media in the presence of supercritical carbon dioxide is a fundamental aspect for optimization of biodiesel production and purification using this new catalyst. In this way, the objective of this work was to investigate the phase behavior at high pressures of binary and ternary systems involving CO<sub>2</sub>, methanol and lauric acid. The phase equilibrium experiments were performed using a high-pressure variable-volume view cell in the temperature range of 293 to 343 K and pressures up to 240 bar and molar fraction of carbon dioxide from 0.7524 to 0.9955 for system CO<sub>2</sub>+lauric acid, from 0.4616 to 0.9895 for ternary system CO<sub>2</sub>+methanol+lauric acid with a 2:1 methanol:lauric acid molar ratio and from 0.3414 to 0.9182 for ternary system CO<sub>2</sub>+methanol+lauric acid with a 6:1 methanol:lauric acid molar ratio. Vapor-liquid, liquid-liquid, vapor-liquid-liquid, fluid-fluid and solid-fluid transitions were visually observed. The Peng-Robinson equation of state, with the classical van der Waals quadratic mixing rule and the solid fugacity model proposed by Prausnitz *et al.* (1999) was employed for thermodynamic modeling of the systems investigated with a satisfactory agreement between experiment and theory.

**Keywords:** phase equilibrium, lauric acid, carbon dioxide, methanol.

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA

Vivemos atualmente num cenário em que a demanda por combustíveis vem aumentando dia após dia, em contraposição, as fontes de combustíveis fósseis vêm diminuindo diariamente. A redução das reservas de petróleo, o crescimento das emissões poluentes geradas por esse tipo de combustível e a elevação do seu preço, fazem de tal cenário um ambiente favorável ao uso de combustíveis alternativos que não carreguem consigo os problemas acarretados pelos combustíveis fósseis. O biodiesel por ser renovável, não tóxico, biodegradável e livre de enxofre e aromáticos, tem se apresentado como uma alternativa em potencial. Essas características o tornam ambientalmente mais favorável quando comparado ao diesel de petróleo, além disso, apresenta propriedades físico-químicas muito semelhantes às desse combustível.

A falta de competitividade econômica do biodiesel frente ao diesel é atualmente um dos grandes impeditivos para a sua efetiva entrada no mercado como um substituto do diesel de petróleo. Seu alto custo é o maior obstáculo para sua comercialização. Vários fatores contribuem para o preço final do biodiesel, incluindo a matéria prima, reagentes, natureza da purificação, armazenamento, etc. O custo com matéria prima é o fator mais importante, podendo contabilizar até 80% do custo total de operação (Balat e Balat, 2008).

O processo mais comum utilizado industrialmente para a produção do biodiesel é a transesterificação via catálise alcalina homogênea. Nesse processo, um óleo (triglicerídeos) é reagido com um álcool, o metanol é o mais utilizado, na presença de um catalisador alcalino, sendo o NaOH o mais comum, para formar glicerol e ésteres. Os ésteres formados constituem o biodiesel. Esse processo, devido a sua condução em meio alcalino, exige o uso de matéria prima com baixa acidez e baixo teor de água, para evitar reações paralelas de saponificação. Para ter uma acidez baixa, o óleo *in natura* precisa

passar por processos de refinamento, o que agrega valor ao seu custo final, aumentando conseqüentemente o custo de produção do biodiesel.

Para conferir competitividade econômica ao biodiesel é de primordial importância que novos processos para sua produção sejam desenvolvidos. Esses processos devem primar pelo uso de matérias primas mais baratas e pela simplificação dos processos de produção e purificação do biodiesel, objetivando a redução dos custos operacionais. Além disso, os mesmos devem evoluir a um patamar em que a qualidade não seja privilégio apenas do produto, mas também do glicerol gerado, conferindo-lhe um maior valor de mercado.

Os processos conduzidos com catalisadores heterogêneos apresentam grande potencial como processos alternativos para a produção de biodiesel. Uma das vantagens mais evidentes desse tipo de catálise é a redução de custos operacionais pela eliminação de processos de purificação do produto inerentes aos processos de catálise homogênea, devido à necessidade de separação do catalisador dos produtos ao término da reação. Além disso, outras vantagens são a redução significativa no consumo de água e energia e a minimização na geração de resíduos, já que as etapas de purificação do produto no processo convencional, consistem de uma série de lavagens à quente. Ademais, a glicerina é recuperada em níveis de pureza mais elevados, devido a maior facilidade no processo de purificação do glicerol (Faria *et al.*, 2003; Reis *et al.*, 2003).

O desafio atual é desenvolver catalisadores heterogêneos que não tenham uma exigência tão limitada quanto à acidez da matéria prima, viabilizando o uso de materiais mais baratos como os óleos não refinados ou já utilizados. Neste contexto, um catalisador capaz de atuar simultaneamente nas reações de transesterificação e esterificação seria ideal, pois com ele, a produção de biodiesel ocorreria por duas vertentes: através da transesterificação dos triglicerídeos e da esterificação dos ácidos graxos presentes na matéria prima.

Neste sentido, Cordeiro (2008) avaliou uma classe de compostos lamelares como catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel



através das reações de transesterificação e esterificação. Embora os resultados sejam promissores, devido a efetividade catalítica dos compostos avaliados em ambas as reações, em algumas condições estudadas o rendimento em ésteres (biodiesel) foi baixo mesmo com altas razões molares metanol:óleo ou metanol:ácido graxo. Provavelmente o baixo rendimento se deve as altas temperaturas utilizadas durante o processamento das reações. Uma vez que estas não foram conduzidas sob pressão, em altas temperaturas o metanol encontra dificuldades para se manter no meio reacional e acaba migrando para uma fase vapor. Do ponto de vista cinético, a coexistência de duas fases pode limitar a transferência de massa entre os reagentes, diminuindo o rendimento da reação.

Uma forma de minimizar este problema seria conduzir a reação em meio pressurizado por um solvente supercrítico, como o dióxido de carbono. Além de evitar as limitações de transferência de massa, a pressurização do meio possibilita a combinação de reação e separação dentro de um processo integrado, o que é uma vantagem importante do ponto de vista de engenharia.

No que tange a escolha do CO<sub>2</sub> como fluido supercrítico, existem vários fatores que fazem dele um solvente viável. O mesmo é barato, não tóxico, não inflamável, inerte, é abundante na natureza e pode ser obtido com um alto grau de pureza a partir de diversas fontes. Portanto, pode ser considerado um solvente ambientalmente correto. Além disso, seu regime supercrítico é facilmente atingido visto que sua temperatura crítica é apenas 304 K (31°C), e a separação do solvente a partir do produto é facilitada porque o CO<sub>2</sub> retorna ao estado gasoso no momento da despressurização. Existe uma grande variedade de aplicações potenciais para o CO<sub>2</sub> supercrítico na indústria de processamento de óleos e seus derivados. Este assunto vem sendo extensivamente estudado durante as duas últimas décadas (Rizvi, 1994; King *et al.*, 1996; Stahl *et al.*, 1980; Jackson e King, 1997).

O estudo do equilíbrio de fases do meio reacional das reações de esterificação e transesterificação na presença de CO<sub>2</sub>, constitui uma etapa fundamental para o entendimento e para a otimização dos processos de produção e purificação do biodiesel. Sendo uma ferramenta importante para o

controle da homogeneidade do sistema reacional, no deslocamento do equilíbrio químico no sentido de favorecer a reação de produção de ésteres e na separação dos constituintes após a reação.

Embora existam diversos estudos reportados na literatura relativamente ao comportamento de fases de sistemas envolvendo triglicerídeos, ácidos graxos e o dióxido de carbono (Bamberger *et al.*, 1988; Pearce e Jordan, 1991; Maheshwari *et al.*, 1992; Yau *et al.*, 1992; Hamman, 1992; Bharath *et al.*, 1993; Ashour e Hamman, 1993; Ribeiro e Bernardo-Gil, 1995; Borch-Jensen e Mollerup, 1997), ainda são escassos os trabalhos que reportam o comportamento de fases desses sistemas utilizando co-solventes. Neste sentido destacam-se os trabalhos encontrados na literatura: Zhong *et al.* (1997), Hegel *et al.* (2006), Garlapati e Madras (2008), Rosso *et al.* (2009), Brandt *et al.* (2010). Cabe ressaltar que nenhum destes trabalhos reportou dados de equilíbrio de fases de sistemas com metanol como co-solvente. Fica evidente que a lacuna existente na literatura com relação à falta de dados de equilíbrio de fases de sistemas envolvendo triglicerídeos, ácidos graxos, CO<sub>2</sub> e metanol precisa ser eliminada para que se possam desenvolver e/ou otimizar processos em que os sistemas mencionados estejam envolvidos.

## 1.2. OBJETIVOS

Este trabalho se insere em uma linha de pesquisa mais ampla que tem por propósito o desenvolvimento de processos alternativos para a produção e purificação de biodiesel via catálise heterogênea. Devido à necessidade do conhecimento do comportamento de fases do meio reacional das reações de transesterificação e esterificação, para futura otimização do processo a ser desenvolvido neste projeto e ainda, em função da inexistência de dados experimentais presentes na literatura envolvendo o dióxido de carbono, o metanol e o ácido láurico, o objetivo geral deste trabalho é o estudo do comportamento de fases de sistemas binários e ternários envolvendo estes compostos a altas pressões, considerando a obtenção de dados experimentais e a modelagem termodinâmica. Os objetivos específicos deste estudo são:

- Investigação experimental do comportamento de fases do sistema  $\text{CO}_2$  + ácido láurico;
- Investigação experimental do comportamento de fases do sistema  $\text{CO}_2$  + metanol + ácido láurico com razão molar entre o metanol e o ácido láurico (RMA) de 2 para 1;
- Investigação experimental do comportamento de fases do sistema  $\text{CO}_2$  + metanol + ácido láurico com razão molar entre o metanol e o ácido láurico (RMA) de 6 para 1;
- Previsão e correlação dos dados experimentais de equilíbrio de fases obtidos utilizando a equação de Peng-Robinson.

### 1.3. ESCOPO

No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre o biodiesel e seus métodos de produção. Na sequência disserta-se sobre a utilização de fluidos supercríticos na produção de biodiesel. E por fim, apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre o equilíbrio de fases de sistemas envolvendo  $\text{CO}_2$ , o metanol e o ácido láurico.

O capítulo 3, Medidas Experimentais, inicia-se com a apresentação dos materiais utilizados na obtenção dos dados de equilíbrio de fases. Em seguida apresenta-se uma descrição detalhada da unidade experimental e do procedimento adotado para a obtenção dos dados. O capítulo 3 é encerrado com a apresentação dos dados experimentais de equilíbrio de fases obtidos neste trabalho.

No capítulo 4 é apresentada a formulação do problema de equilíbrio de fases em alta pressão com a apresentação das equações utilizadas para a modelagem termodinâmica. Os resultados obtidos pela modelagem encerram este capítulo.

No capítulo 5, apresentam-se as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

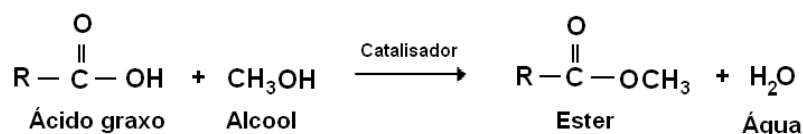
Inicialmente neste capítulo são apresentados os processos mais comumente utilizados para a produção do biodiesel, a transesterificação de óleos vegetais e a esterificação de ácidos graxos. Em seguida apresenta-se uma breve discussão sobre catálise heterogênea na produção do biodiesel, assim como os materiais sólidos avaliados até então como catalisadores. O trabalho realizado por Cordeiro (2008), no sentido de desenvolver novos catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel é apresentado em maiores detalhes.

Na seção seguinte, apresentam-se as aplicações de fluidos supercríticos em processos para a produção do biodiesel. Por fim, é apresentada uma revisão da bibliografia com relação aos estudos de equilíbrio de fases dos sistemas envolvendo o CO<sub>2</sub>, o metanol e o ácido láurico.

### 2.1. PRODUÇÃO DE BIODIESEL

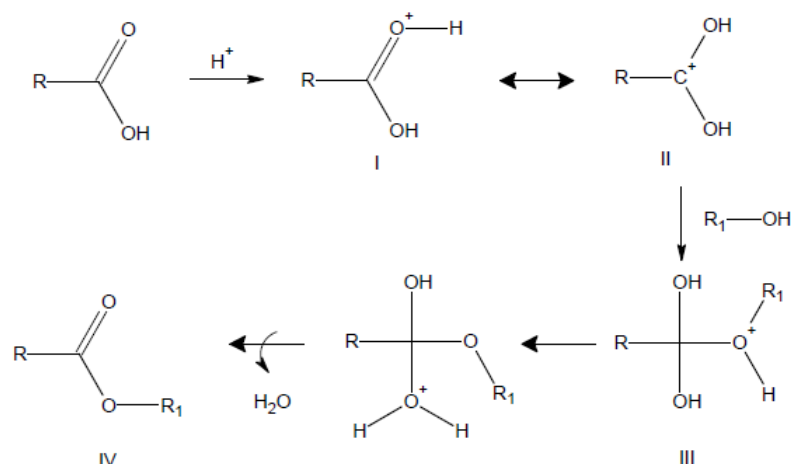
O biodiesel é definido como um combustível composto de alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa derivado de fontes lipídicas renováveis, como óleo vegetal ou gordura animal (resolução ANP n° 42). O mesmo pode ser obtido através da transesterificação de triglicerídeos ou esterificação de ácidos graxos.

A reação de esterificação se dá entre um ácido graxo e um álcool, na presença ou não de catalisadores, para formar ésteres e água. A figura 2.1 apresenta a reação global de esterificação entre um ácido graxo qualquer e o metanol.



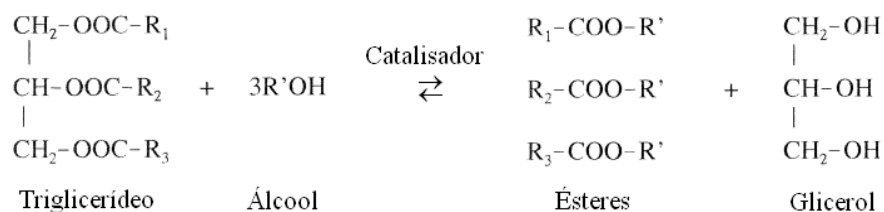
**Figura 2.1** – Reação de esterificação de ácidos graxos em um meio catalisado.

A figura 2.2 mostra o mecanismo de esterificação de ácidos graxos, onde R e R1 representam, respectivamente, as cadeias carbônicas hidrofóbicas do ácido graxo e do álcool (Smith e March, 2007). O mecanismo mostra que a protonação do grupo carbonila do ácido leva a formação do carbocátion II, que posteriormente sofre um ataque nucleofílico do álcool, produzindo o intermediário tetraédrico III que, por sua vez, elimina água e leva à formação de éster IV e à regeneração do catalisador H<sup>+</sup> (Cordeiro, 2008)



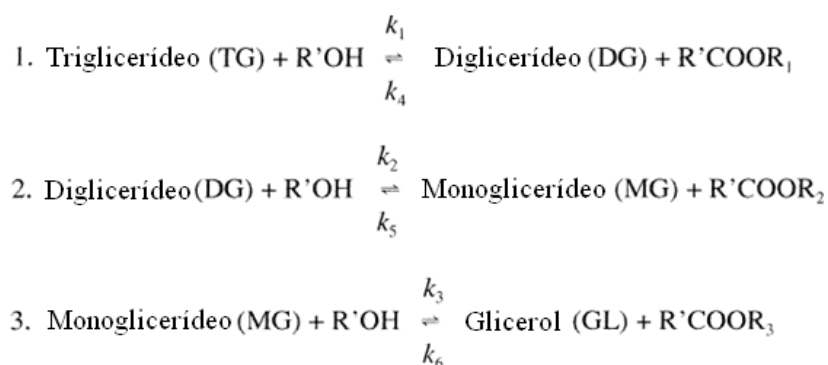
**Figura 2.2** – Mecanismo de esterificação de ácidos graxos (Smith e March, 2007).

A transesterificação, também chamada de alcoólise, é a reação de um triglicerídeo com um álcool para formar ésteres (biodiesel) e glicerol, na presença ou não de catalisadores. A reação global de transesterificação é apresentada na figura 2.3. Estequiometricamente a reação é completada como uma razão molar álcool/triglicerídeos de 3:1, mas na prática essa razão precisa ser aumentada, ou seja, é necessário usar excesso de álcool para que o equilíbrio seja deslocado para a produção máxima de ésteres (Ma e Hanna, 1999).



**Figura 2.3** – Reação global de transesterificação de triglicerídeos. (Ma e Hanna, 1999)

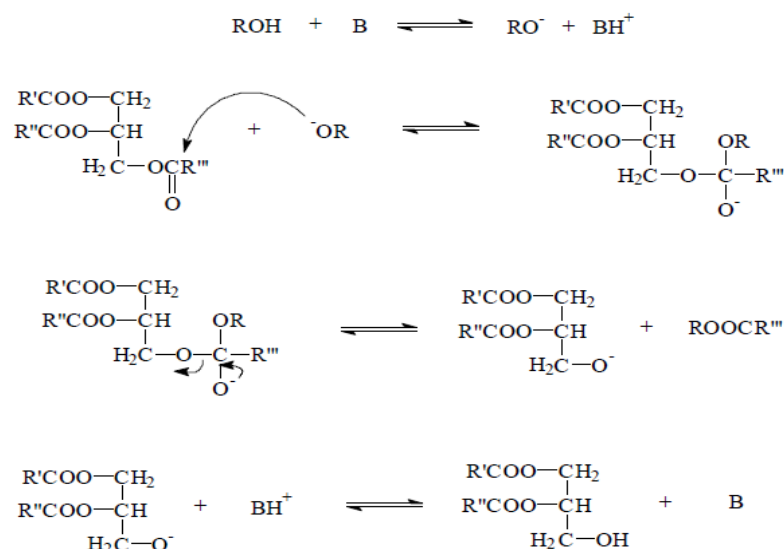
A transesterificação consiste em três reações consecutivas e reversíveis. Primeiramente os triglicerídeos são reduzidos a diglicerídeos, em seguida os diglicerídeos são reduzidos à monoglicerídeos e finalmente estes são reduzidos aos ésteres de ácido graxo (o biodiesel). Um mol de éster é liberado em cada etapa, conforme se verifica na figura 2.4. (Freedman *et al.*, 1986).



**Figura 2.4** – As reações consecutivas da transesterificação de triglicerídeos (Freedman *et al.*, 1986).

Industrialmente, o processo tradicional para a produção do biodiesel é baseado na transesterificação via catálise alcalina homogênea utilizando KOH ou NaOH como catalisadores.

A figura 2.5, mostra o mecanismo de transesterificação em meio alcalino de um triglicerídeo, em que uma base B reage com o álcool utilizado como agente de transesterificação, produzindo um ácido conjugado BH<sup>+</sup> e um alcóxido nucleofilo que ataca o carbono da carbonila do triglicerídeo. O intermediário tetraédrico gerado elimina uma molécula de éster e também outro íon alcóxido, que se combina com o ácido BH<sup>+</sup>, produzindo um diglicerídeo e regenerando a base B. O processo completo envolve uma sequência de três reações sucessivas e reversíveis, em que di e monoglicerídeos são formados como intermediários. (Schuchardt *et al.*, 1998, Zagonel *et al.*, 2000).



**Figura 2.5** – Mecanismo de transesterificação em meio alcalino (Schuchardt *et al.*, 1998)

Wright e colaboradores (1944) perceberam que os reagentes utilizados na transesterificação alcalina devem seguir algumas especificações. O glicerídeo deve ter uma quantidade de ácidos graxos livres menor que 1% e todos os materiais devem ser fundamentalmente anidros. Isso porque a presença de água e ácidos graxos livres muda a reação parcialmente para saponificação, essa reação é altamente indesejável, pois consome o catalisador alcalino, reduz drasticamente a produção de ésteres, causa um aumento na viscosidade, formação de gel e torna a separação do glicerol mais difícil. Freedman e colaboradores (1984) afirmaram que a produção de ésteres é reduzida significativamente se os reagentes não atendem tais requisitos.

Essas restrições com relação à matéria prima geram um grande inconveniente a esse processo, pois exigem o uso de uma matéria prima de alta qualidade que atenda a essas especificações, como óleos refinados, que possuem um custo alto pois já passaram por um processo de refinamento. Os óleos residuais, usados ou não refinados que são muito mais baratos, ficam impossibilitados de ser usados como matéria prima, pois possuem grande quantidade de ácidos graxos livres.

Além disso, outro inconveniente está relacionado à purificação do produto final. Por ser um processo catalítico homogêneo, o catalisador precisa ser separado dos produtos ao final da reação. A separação é feita geralmente

através de uma sequência de lavagens à quente, utilizando grande quantidade de água e energia e gerando efluentes que precisam ser tratados posteriormente.

Os obstáculos enfrentados pela transesterificação via catálise alcalina homogênea devem ser vencidos para que o biodiesel apresente viabilidade econômica frente ao diesel de petróleo. A redução do custo de produção é uma necessidade primordial para esse combustível ser amplamente comercializado. Com base nisso, extensivas pesquisas vêm sendo realizadas com o intuito de desenvolver processos que possam transpor as barreiras apresentadas pela transesterificação alcalina homogênea. O uso da catálise heterogênea é uma das alternativas de grande potencial.

### **2.1.1. Catálise Heterogênea na Produção do Biodiesel**

Os catalisadores heterogêneos podem ser empregados na síntese do biodiesel com notórias vantagens técnicas e ambientais, pois facilitam a purificação do produto, possibilitam a reutilização do catalisador sólido e minimizam a geração de resíduos. Além disso, facilitam consideravelmente a recuperação e purificação da glicerina que é produzida na alcoólise (Faria *et al.*, 2003; Reis *et al.*, 2003).

Muitas classes de compostos químicos têm sido testadas como catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel, seja por processos de esterificação ou transesterificação. Entre estes estão zeólitas (Faria *et al.*, 2003; Suppes *et al.*, 2004; Xie *et al.*, 2007), resinas de troca iônica (Reis *et al.*, 2003; Shibasaki-Kitakawa *et al.*, 2007; Marchetti *et al.*, 2007), óxidos inorgânicos (Karmee e Chadha, 2005; Granados *et al.*, 2007; MacLeod *et al.*, 2008; Yang e Xie, 2007), guanidinas (Schuchardt *et al.*, 1998), complexos (Silveira Neto *et al.*, 2007), superbases (Li *et al.*, 2007), entre outros.

Em estudo recente, Cordeiro (2008) avaliou o uso de uma série de compostos lamelares como catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel, entre eles destaca-se o carboxilato lamelar, laurato de zinco. Esse catalisador se mostrou efetivo tanto nas reações de transesterificação de óleos vegetais quanto na esterificação de ácidos graxos. Diferentes condições foram



testadas para ambas as reações. A seguir são apresentados alguns resultados obtidos por Cordeiro (2008).

Na transesterificação metílica do óleo de palma refinado a 150°C, usando 5% de catalisador (medido em relação à massa do óleo de palma) e razão metanol:óleo de 48:1, o rendimento obtido foi de 64% em ésteres e a glicerina obtida atingiu um teor de pureza de 95%, cabe salientar que o processo convencional gera glicerina na faixa de 50 a 60% de pureza.

Na esterificação metílica do ácido láurico a 140°C, usando 10% de catalisador (medido em relação à massa do ácido láurico) e razão metanol:ácido láurico de 6:1, o rendimento foi de 98% em ésteres. Testes de reuso (10 ciclos) mostraram que para esse tipo de reação, o catalisador se mostrou praticamente inalterado. Revelando a possibilidade de seu uso em processos contínuos.

De acordo com os resultados obtidos por Cordeiro (2008), uma vez que o laurato de zinco se mostrou efetivo em ambas as reações realizadas, conclui-se que o mesmo apresenta um grande potencial em fazer parte de uma nova classe de catalisadores que sejam capazes de realizar as reações de transesterificação e esterificação simultaneamente, eliminando assim as restrições com relação à acidez da matéria prima. Entretanto, em algumas condições avaliadas, a reação apresentou baixo rendimento. Provavelmente, devido às altas temperaturas utilizadas, o escape do metanol para uma fase vapor obriga a reação a ocorrer apenas na interface líquido/vapor, reduzindo conseqüentemente o rendimento da reação. Para contornar este problema, a pressurização do meio reacional num fluido supercrítico pode ser adotada, visando a melhoria das condições de transferência de massa entre os reagentes.

É evidente que o desenvolvimento do novo catalisador ainda está em seu início e que seu aperfeiçoamento depende de outros estudos, inclusive em diferentes áreas, como a termodinâmica. O conhecimento completo do comportamento de fases dos sistemas envolvidos nas reações de transesterificação e esterificação, na presença de fluidos supercríticos pode

ajudar a definir com clareza as melhores condições para a utilização do novo catalisador.

### **2.1.2. Fluidos Supercríticos na Produção de Biodiesel**

Segundo McHugh e Krukonis (1994), um fluido supercrítico é aquele que se encontra na temperatura e pressão acima de seus valores críticos. Já Tucker (1999) prefere defini-lo como aquele que está acima apenas de sua temperatura crítica, pois assim, não são excluídos os fluidos a altas temperaturas e baixas pressões ( $P < P_c$ ), que também exibem comportamentos particularmente interessantes.

Os fluidos supercríticos apresentam propriedades que estão entre as propriedades de um líquido e as de um gás, e que podem ser facilmente ajustadas, devido à alta compressibilidade, por uma pequena mudança de pressão e temperatura. Em particular, a densidade muda drasticamente nestas condições (Noyori, 1999). As propriedades do solvente dependentes da densidade, como a constante dielétrica e a viscosidade, também são variadas de valores de gases para líquidos, causando mudanças na solvência (Tucker, 1999). O fato de que estados de densidade intermediária podem ser acessados pelos fluidos supercríticos é de primordial importância, pois nestas regiões efeitos positivos de solvência e reatividade são observados (Savage *et al.*, 1995). As maiores variações na densidade ocorrem nas proximidades do ponto crítico, onde a compressibilidade do solvente é maior.

Devido à baixa viscosidade, os fluidos supercríticos também apresentam boa transferência de massa e de calor, portanto, têm um potencial atrativo como solventes em reações químicas. Eles formam uma mistura homogênea com reagentes gasosos, evitando limitações de transferência de massa e melhorando as taxas de reação (Noyori, 1999). Diversas pesquisas mostraram que muitas reações podem ser conduzidas em dióxido de carbono líquido ou supercrítico, obtendo-se taxas de reação e seletividade maiores que as obtidas com os solventes tradicionais (Savage *et al.*, 1995; Brennecke e Chateaneuf, 1998; Oliveira e Oliveira, 2000 e 2001; Knez e Habulin, 2002).

Com relação às reações heterogêneas, muitas das dificuldades ambientais e de engenharia encontradas nos processos convencionais vêm sendo superadas pelo uso de fluidos supercríticos no meio reacional (Fahlman, 2002). Vários estudos reportam uma maior taxa de reação especialmente para catalisadores porosos como as zeólitas. Para este tipo de catalisador, o aumento na transferência de massa dos reagentes dentro de sua estrutura porosa é particularmente importante para o aumento da taxa da catálise (Ramsey *et al.*, 2009). Além disso, segundo Petkovic e colaboradores (2005), o uso de CO<sub>2</sub> supercrítico aumenta o ciclo de vida do catalisador devido à sua baixa viscosidade nestas condições, o que promove uma “limpeza” efetiva e contínua dos poros.

Relativamente à utilização de fluidos supercríticos nas reações de produção de biodiesel, muitos trabalhos têm reportado o emprego de metanol supercrítico num processo que dispensa o uso de catalisador, entre eles destacam-se os trabalhos de Saka e Kusdiana (2001) e Demirbas (2002). Estes processos foram desenvolvidos na tentativa de superar o problema da baixa solubilidade do álcool no óleo, que diminui a efetividade da reação. Na condição supercrítica uma fase homogênea da mistura reacional pode ser formada como resultado da diminuição da constante dielétrica do metanol neste estado (Saka e Kusdiana, 2001). Embora as reações conduzidas com metanol supercrítico requeiram menores tempos de reação, apresentem maior tolerância na quantidade de água presente na matéria prima e tornem o processo de purificação do biodiesel muito mais simples (Saka e Kusdiana, 2001), os mesmos requerem altas razões molares metanol:óleo e ainda, são conduzidos em altas temperaturas e pressões, aumentando consideravelmente o custo de produção. (Imahara *et al.*, 2007).

Neste contexto, objetivando reduzir a pressão e a temperatura da reação em meio supercrítico, vários estudos propuseram o uso adicional de co-solventes para diminuir o ponto crítico da mistura e permitir que a reação seja conduzida em condições mais amenas, aumentando a solubilidade mútua da mistura álcool/óleo, reduzindo as limitações de transporte e aumentando a taxa da reação (Cao *et al.*, 2005). Diferentes co-solventes foram avaliados na produção de biodiesel via metanol supercrítico, como o propano (Cao *et al.*,

2005), CO<sub>2</sub> (Han *et al.*, 2005; Yin *et al.*, 2008 e Imahara *et al.*, 2009), hexano (Yin *et al.*, 2008 e Imahara *et al.*, 2009) e N<sub>2</sub> (Imahara *et al.*, 2009). O uso de co-solventes na produção de biodiesel utilizando etanol supercrítico foi estudado recentemente por Anitescu *et al.* (2008) e Bertoldi *et al.* (2009) ambos propuseram a adição de CO<sub>2</sub> ao meio reacional. Em todos os estudos mencionados o uso de co-solvente levou a uma diminuição das condições operacionais e a altos rendimentos da reação.

Além dos processos não catalíticos, são reportados na literatura processos apresentados por Wang e colaboradores (2007) e Demirbas (2007) que empregam o NaOH e o CaO respectivamente, como catalisadores na presença de metanol supercrítico.

O uso de biocatalisadores em meio supercrítico para a produção de biodiesel também é reportado na literatura. Neste sentido, destaca-se o trabalho de Oliveira (2000). As difusividades dos substratos são maiores em fluidos supercríticos do que em solventes convencionais, além disso, o processo de remoção do solvente, feito via despressurização do sistema, reduz os custos de pós-processamento (King *et al.*, 1996, Chrisochou e Schaber, 1996, Knez e Habulin, 2002).

Embora a motivação para o uso do estado supercrítico na produção de biodiesel resida no fato de se evitar a miscibilidade parcial da fase líquida (álcool/óleo) e de se obter uma fase homogênea da mistura reacional, em estudo recente Hegel e colaboradores (2007) avaliaram o comportamento de fases da reação de transesterificação em meio supercrítico e constataram que para as diversas condições estudadas, mesmo com a adição de propano como co-solvente, a heterogeneidade do meio reacional persistia mesmo em temperaturas superiores à do ponto crítico do metanol. Os autores também constataram que as transições de LLV para LV ocorriam em temperaturas bem abaixo da temperatura crítica do metanol, ou seja, a fase líquida tornava-se completamente miscível em temperaturas inferiores ao estado supercrítico do álcool. Com relação ao efeito da homogeneidade do sistema no rendimento da reação, os autores constataram altas conversões mesmo trabalhando em regiões bifásicas. Nestes casos, segundo os autores, é possível que a reação

ocorra principalmente na fase leve, onde o óleo, os monoglicerídeos e os diglicerídeos encontram-se parcialmente solúveis e a concentração de álcool é maior, além disso, as propriedades de transporte da fase leve favorecem a taxa de reação. Foi constatado ainda que a adição de co-solvente diminui o ponto crítico da mistura, essa redução aumenta a fração da fase leve, o que favorece o rendimento da reação. As constatações feitas no trabalho de Hegel *et al.* (2007) mostram que, ao contrário do que se relata na literatura, a homogeneidade do sistema não é o efeito dominante para a melhora da taxa da reação de transesterificação em meio supercrítico.

Como base neste contexto, motivados pela dúvida relativamente ao real motivo do aumento no rendimento da reação, em função da adição de um terceiro componente ao meio reacional, e pelo fato de que o efeito da pressão na transesterificação supercrítica usando co-solventes é geralmente negligenciado nos trabalhos reportados na literatura, Imahara *et al.* (2009) estudaram o uso do CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e hexano como co-solventes, para avaliar a influência da pressão na reação de transesterificação. Como o triglicerídeo é miscível em hexano, a adição deste ao meio reacional contribui para sua solubilidade na fase líquida, no entanto, nenhum aumento significativo no rendimento da reação foi observado quando a mesma foi realizada em pressão constante. Segundo os autores, esse comportamento se explica pelo fato de que o hexano pode causar a diluição na concentração dos reagentes, diminuindo assim a taxa da reação. Comportamentos similares foram observados para o CO<sub>2</sub> e o N<sub>2</sub>. Com isso, os autores concluíram que a adição de um co-solvente, quando a pressão é mantida constante, não contribui para melhorar o rendimento da reação e que a melhora observada quando da adição do terceiro componente, é na verdade devida ao efeito da pressão e à concentração dos reagentes na reação.

Apesar de todas as vantagens apresentadas pela utilização de fluidos supercríticos em diversas áreas, seu emprego industrial ainda é limitado devido à falta de dados experimentais e modelos termodinâmicos confiáveis que possam auxiliar na avaliação técnico-econômica dos processos (Ndiaye, 2004). Particularmente em relação aos processos de produção de biodiesel usando CO<sub>2</sub> pressurizado, essa escassez de dados se deve provavelmente ao fato dos

sistemas CO<sub>2</sub>/ óleo ou ácido graxo apresentarem um comportamento de fases complexo em altas pressões.

O conhecimento do comportamento de fases dos sistemas envolvendo fluidos supercríticos, assim como os modelos termodinâmicos aplicáveis a estes sistemas é etapa fundamental para o desenvolvimento e exploração da tecnologia supercrítica. Por esta razão, se dá a relevância em buscar dados experimentais e teóricos de equilíbrio de fases, no caso específico deste trabalho, dos sistemas envolvendo o CO<sub>2</sub>, metanol e ácido láurico.

## **2.2. COMPORTAMENTO DE FASES DE SISTEMAS ENVOLVENDO CO<sub>2</sub>, ÁCIDO LÁURICO E METANOL**

O comportamento de fases de sistemas envolvendo triglicerídeos, ácidos graxos e seus ésteres vem sendo investigados com relativa frequência. Mas ainda assim, a disponibilidade de dados experimentais na literatura é bastante escassa.

Especificamente, com relação ao sistema CO<sub>2</sub> + ácido láurico, alguns trabalhos apresentando dados experimentais são reportados na literatura.

Bamberger *et al.* (1988) avaliaram o sistema CO<sub>2</sub> + ácido láurico na temperatura de 313 K utilizando o método dinâmico para a obtenção dos dados de equilíbrio de fases. As pressões de transição observadas variaram de 77 a 110 bar.

Maheshwari e colaboradores (1992) utilizaram o método dinâmico para obter dados de equilíbrio de fases do sistema envolvendo o CO<sub>2</sub> e o ácido láurico. Os autores avaliaram as isotermas de 308 e 318 K em pressões variando de 130 a 260 bar.

Yau e colaboradores (1992) obtiveram dados de equilíbrio de fases para o sistema CO<sub>2</sub> + ácido láurico na temperatura de 373 a 473 K e pressões variando de 10 a 50 bar. Os dados obtidos foram correlacionados com a equação SRK empregando as regras de misturas de van der Waals.

Bharath e colaboradores (1993) obtiveram dados de equilíbrio de fases a 333 e 353 K, para o sistema binário formado pelo CO<sub>2</sub> e o ácido láurico, utilizando um método estático com recirculação da fase vapor. As pressões de transição variaram de 25 a 277 bar. Os dados experimentais foram correlacionados empregando a equação de Peng-Robinson.

Um resumo dos dados experimentais para o sistema CO<sub>2</sub> + ácido láurico presentes na literatura é apresentado na tabela 2.1.

**Tabela 2.1** – Base de dados experimentais para o sistema CO<sub>2</sub> + ácido láurico presentes na literatura.

Referência	Temperatura [K]	Pressão [bar]
Bamberger <i>et al.</i> (1988)	313	77 a 110
Maheshwari <i>et al.</i> (1992)	308 e 318	130 a 260
Yau <i>et al.</i> (1992)	373 - 473	10 a 50
Bharath <i>et al.</i> (1993)	333 e 353	25 a 277

Em alguns trabalhos, os autores utilizaram dados de equilíbrio de fases do sistema CO<sub>2</sub> + ácido láurico reportados na literatura e os correlacionaram empregando alguma equação de estado.

Guo e colaboradores (1998) utilizaram as medidas experimentais de Bharath *et al.* (1993) para correlacionar os dados utilizando a equação de Peng-Robinson com algumas modificações no cálculo do parâmetro atrativo propostas por Sheng e Lu (1990). Os resultados da modelagem utilizando esta equação modificada foram comparados aos obtidos por Coniglio *et al.* (1995) que utilizaram a equação SRK com regras de misturas de van der Waals. Um bom resultado na correlação dos dados foi conseguida e os erros entre a pressão calculada e a experimental foram menores que os apresentados por Coniglio *et al.* (1995).

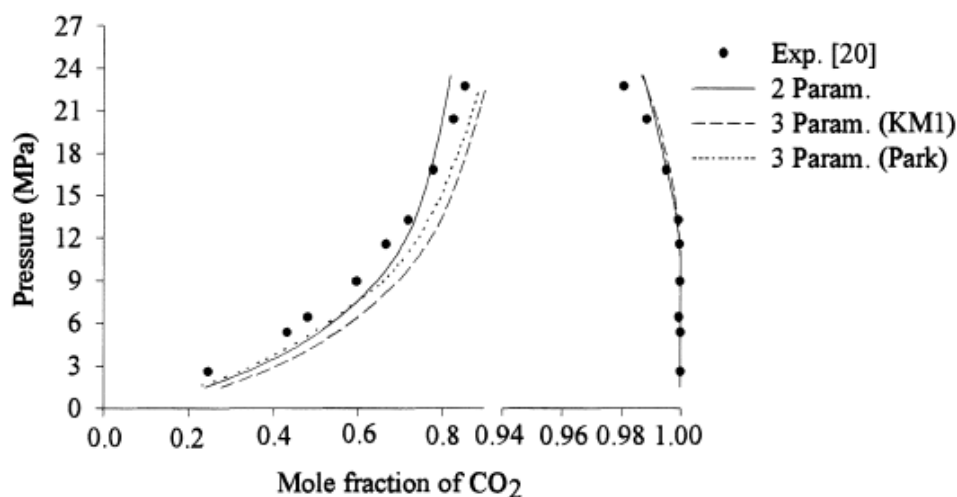
Araújo e Meireles (2000) avaliaram o desempenho de diferentes métodos para a predição de propriedades como temperatura e pressão críticas, temperatura normal de ebulição e fator acêntrico de ácidos graxos (entre eles o ácido láurico) e seus ésteres. Os métodos mais adequados para estimar as propriedades dos compostos foram selecionados de acordo com um critério

baseado em análise estatística. As propriedades estimadas pelos métodos selecionados foram utilizadas para analisar a habilidade da equação de Peng-Robinson em prever o equilíbrio de fases dos compostos referidos em CO<sub>2</sub>. Foram empregadas as regras de misturas de van der Waals com três regras de combinação diferentes, as regras clássicas de combinação e as regras de combinação propostas por Kwak e Mansoori (1986) e Park *et al.* (1987). Para o sistema CO<sub>2</sub> + ácido láurico foram correlacionados os dados experimentais obtidos por Bharath *et al.* (1993). Os autores apresentaram os valores dos parâmetros binários estimados, mas não exibiram os desvios entre os valores calculados e os experimentais. A única comparação entre as diferentes modelagens é feita através de um diagrama P-x, apresentado na figura 2.6. Pode-se observar que as três abordagens correlacionaram de forma adequada os dados experimentais, porém a equação de Peng-Robinson com as regras de mistura de van der Waals e as regras clássicas de combinação, linha contínua do gráfico, apresenta visualmente menores desvios.

Valderrama e Alvarez (2004) empregaram a equação de Peng-Robinson utilizando as regras de misturas de Kwak-Mansoori (Kwak e Mansoori, 1986) com algumas modificações propostas, para correlacionar os dados de equilíbrio de fases entre o CO<sub>2</sub> e o ácido láurico obtidos por Yau *et al.* (1992). A motivação dos autores foi o fato de que as equações de estado utilizadas comumente para correlacionar os dados de equilíbrio de fases em sistemas supercríticos, apesar de apresentarem desvios aceitáveis entre a pressão calculada e a pressão medida experimentalmente, apresentam grandes desvios em relação à concentração do soluto na fase gasosa, algumas vezes chegando a ser maior que 100%. Os autores consideram que a concentração do soluto na fase gasosa é a variável mais importante para a modelagem e o projeto da extração empregando fluidos supercríticos. Para efeito de comparação, Valderrama e Alvarez (2004) correlacionaram os dados experimentais de diversas formas: utilizando a equação de Peng-Robinson com as regras de mistura quadráticas de van der Waals, a um e dois parâmetros independentes da temperatura; a equação de Peng-Robinson com as regras de Kwak-Mansoori também a um e dois parâmetros e a equação de Peng-Robinson com as regras de Kwak-Mansoori modificadas. Os resultados obtidos



pela modelagem empregando as modificações propostas pelos autores apresentaram bons resultados, com a redução significativa dos desvios na concentração do soluto na fase gasosa, porém em alguns casos, os desvios na pressão foram maiores quando comparados à modelagem com as outras equações descritas anteriormente.



**Figura 2.6** – Dados experimentais de Bharath *et al.* (1993) e preditos para o sistema CO<sub>2</sub> + ácido láurico a 333,15 K. (Araújo e Meireles, 2000).

Com relação aos sistemas envolvendo o CO<sub>2</sub> e o metanol, vários trabalhos foram encontrados na literatura, mas apenas será apresentado o estudo de Joung *et al.* (2001), pois foi baseado nele que se estimaram os parâmetros de interação binária entre o CO<sub>2</sub> e o metanol, necessários para a modelagem do sistema ternário CO<sub>2</sub> + metanol + ácido láurico (maiores detalhes são apresentados no capítulo 4).

Neste trabalho, Joung e colaboradores (2001) obtiveram dados de equilíbrio líquido-vapor empregando um método de circulação com amostragem das fases em equilíbrio. As medidas foram realizadas em temperaturas variando de 313,15 a 342,8 K e pressões de 60 a 124 bar. Os dados foram correlacionados pela equação de Peng-Robinson e pela equação MF-NLF-HB (Yoo *et al.*, 1997), proposta pelo mesmo grupo de autores em trabalho anterior. Esta equação leva em conta a interação por ponte de hidrogênio existente em sistemas envolvendo CO<sub>2</sub> e alcoóis. Os resultados obtidos mostram que os dois modelos predisseram adequadamente o

comportamento de fases do sistema, porém, a equação de Peng-Robinson exibiu melhor correlação dos dados em comparação ao modelo proposto pelos autores.

Com relação ao sistema ternário envolvendo o  $\text{CO}_2$ , o metanol e o ácido láurico, nenhum estudo foi encontrado na literatura. Destaca-se então, a importância do presente trabalho para a formação de uma base de dados de equilíbrio de fases a altas pressões do sistema  $\text{CO}_2$  + metanol + ácido láurico para a literatura.

### 3. MEDIDAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados na realização dos experimentos e uma descrição detalhada do aparato experimental e do procedimento adotado para a obtenção dos dados de equilíbrio de fases em alta pressão. Por fim, são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos.

#### 3.1. MATERIAIS E MÉTODOS

##### 3.1.1. Materiais

O ácido láurico utilizado nos experimentos foi adquirido junto à Vetec Química Fina e possuía uma pureza de 99,2%, o metanol com pureza de 99,8% foi fornecido pela Qeel Química e o CO<sub>2</sub> foi comprado junto a White Martins S.A, apresentando um grau de pureza mínimo de 99,5%.

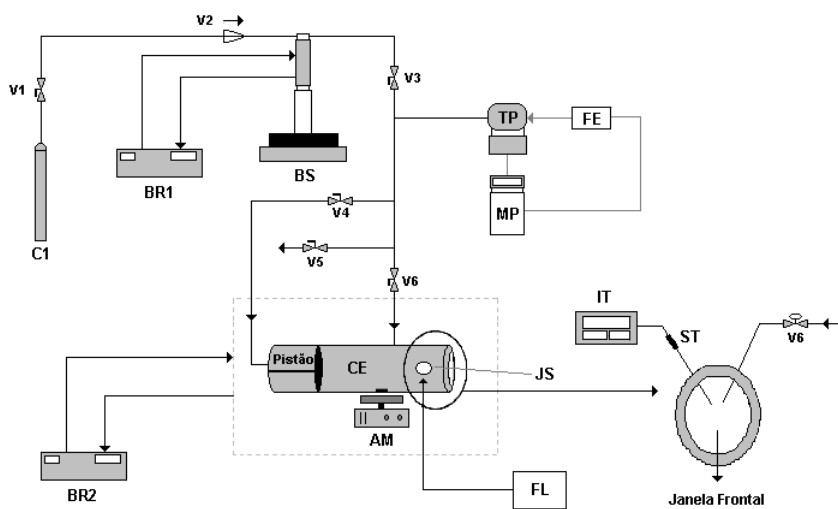
A tabela 3.1 apresenta o peso molecular (PM) e a densidade ( $\rho$ ) dos compostos, utilizados no cálculo da composição global da mistura. A densidade do CO<sub>2</sub> foi obtida da literatura (Angus *et al.*, 1976) na condição de 290 K e 100 bar.

**Tabela 3.1** – Propriedades dos compostos utilizadas no cálculo da composição global da mistura.

Composto	Fórmula Molecular	PM [g mol <sup>-1</sup> ]	$\rho$ [g mL <sup>-1</sup> ]
Dióxido de Carbono	CO <sub>2</sub>	44,01	0,8782
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	32,04	0,7918
Ácido Láurico	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200,32	-

##### 3.1.2. Aparato Experimental

As medidas experimentais realizadas neste trabalho foram conduzidas numa célula de volume variável com visualização, baseada no método estático sintético. A montagem e operação do aparato experimental foram baseadas no



**Figura 3.1** - Diagrama esquemático do aparato experimental. (C1) cilindro de CO<sub>2</sub>; (BR1) e (BR2) banhos de recirculação; (BS) bomba seringa; (CE) célula de equilíbrio; (JS) janelas de safira lateral e frontal; (IT) indicador de temperatura; (TP) transdutor de pressão; (MP) indicador de pressão; (FE) fonte de alimentação de energia; (AM) agitador magnético; (FL) fonte de luz; (V1) e (V3) válvulas de esfera; (V2) válvula de via única; (V4) válvula de pressurização da célula; (V5) válvula de descarga de solvente; (V6) válvula de alimentação de solvente; (linha pontilhada) cuba de aquecimento.

A seguir é feita uma descrição detalhada de cada componente do aparato experimental:

C1 - Cilindro de Solvente. Serve para armazenamento do solvente empregado nos experimentos (CO<sub>2</sub>);

V1 - Válvula de Esfera. Quando aberta permite o fluxo do solvente do cilindro para a bomba seringa;

BR1 - Banho de Recirculação 1. Utilizado para manter a temperatura no cilindro da bomba seringa constante;

BS - Bomba Seringa modelo 260D da marca ISCO. Para a medida de equilíbrio de fases através do método estático-sintético, é necessário um dispositivo que permita a quantificação da massa de fluido deslocado, para efeito de alimentação do solvente, e que sirva para manipular a pressão do sistema. Bombas do tipo seringa encaixam-se perfeitamente neste contexto, pois possuem um cilindro interno conectado a um esquema de controle automático do fluxo e da pressão. O cilindro da bomba é encamisado, o que permite manter a temperatura do reservatório em um valor pré-determinado com auxílio de um banho de recirculação;

CE - Célula de Equilíbrio. Consiste em um cilindro de aço inox 316, com capacidade máxima de 27 mL, de diâmetro interno de 17,2 mm e comprimento de 176 mm. A célula é provida de um pistão que tem por objetivo controlar o volume e, conseqüentemente, a pressão do sistema. A célula de equilíbrio utilizada nesse trabalho possui duas entradas superiores: uma para conexão com o termopar (ST) e outra para conexão da linha de alimentação (V6); uma entrada lateral onde é fixada a janela de safira lateral (JS) e entradas frontal (janela frontal) e traseira (fechamento e conexão com a válvula V4);

Pistão - O pistão possui dois anéis de buna que permitem seu deslizamento pelo interior da célula (pressurizando ou despressurizando) e ao mesmo tempo garantem a vedação (isolamento da amostra);

JS e Janela Frontal - A célula possui duas janelas de safira, sendo uma janela frontal ( $d = 25,4$  mm e espessura = 9,52 mm) para visualização do interior da célula e outra lateral (JS) ( $d = 15,87$  mm e espessura = 4,76 mm) para a entrada de luz;

V2 - Válvula de Via Única. A função desta válvula é permitir o fluxo em apenas um sentido. É inserida entre o cilindro de solvente e a bomba, após a válvula V1, com o intuito de evitar que pressões elevadas sejam aplicadas na cabeça do cilindro de armazenamento do solvente durante o experimento;

V3 - Válvula de Esfera. Serve para isolar o sistema da bomba seringa;

V4 - Válvula tipo agulha, usada para permitir o fluxo de solvente para o fundo do pistão, objetivando a pressurização da célula;

V5 - Válvula tipo agulha, usada para a descarga de solvente;

V6 - Válvula de Alimentação do tipo agulha. Permite uma abertura gradual e, conseqüentemente, uma regulação do fluxo de solvente alimentado à célula;

BR2 e Linha Pontilhada - Sistema de Aquecimento da Célula. O sistema de aquecimento é composto por uma cuba de metal adaptada ao tamanho da célula de equilíbrio a qual possui roscas de fechamento alongadas para a fixação dentro da cuba. O controle de temperatura é realizado através de um banho termostático de recirculação (BR2) onde há circulação de água do banho passando para a cuba e retornando ao banho. As roscas de fechamento da célula são alongadas para permitir que se possa realizar a entrada de luz e a visualização do equilíbrio através das janelas de safira;

IT - Indicador de Temperatura. É um conjunto composto por um sensor de temperatura (termopar) tipo J e um indicador de temperatura marca COELMATIC modelo HW42000. Usado para medir o valor real da temperatura da solução no interior da célula. Este sensor é inserido na célula de modo que a junta fria fique no centro (considerando a dimensão radial) da célula;

TP - Transdutor de Pressão modelo LD 301 da marca Smar com precisão de  $\pm 0,3$  MPa, O transdutor é conectado à linha proveniente da bomba para verificar a pressão real do sistema.

MP - Indicador de Pressão marca NOVUS modelo N1500. Os valores de pressão são coletados em um indicador que recebe um sinal digital do TP, indicando a pressão da linha. Ambos os equipamentos, transdutor e monitorador, são alimentados em corrente contínua entre 12 e 30 V. Para tal, utilizou-se uma fonte de alimentação de energia (FE);

FE - Fonte de Alimentação de Energia. Utilizada para manter a tensão e alimentar em corrente contínua o transdutor e o indicador de pressão;

AM - Agitador Magnético. O sistema de agitação tem como objetivo agilizar o alcance do equilíbrio. Para tal, é inserido dentro da célula uma barra

magnética (“peixinho”) acionada pelo agitador magnético inserido logo abaixo da cuba de aquecimento;

FL - Fonte de Luz. Foi utilizado um feixe de luz branca (lâmpada dicróica) na janela lateral da célula de equilíbrio para iluminar o seu interior e facilitar a visualização das transições de fases.

### **3.1.3. Procedimento Experimental**

Na literatura são apresentados diversos métodos para a medição de equilíbrio de fases em alta pressão (Fornari *et al.*, 1990; Dohrn e Brunner, 1995; Dariva, 2000; Corazza, 2004). Neste trabalho foi utilizado o método estático sintético. Os métodos estáticos caracterizam-se pelo fato do sistema ser fechado, são classificados em dois tipos: analítico, no qual são retiradas amostras das fases em equilíbrio para análise e o estático em que as composições das fases devem ser medidas indiretamente, pois não há retirada de amostras do sistema. A grande vantagem do método estático é que não há perturbação do sistema em equilíbrio pela retirada de amostras.

O método estático sintético consiste basicamente em se preparar uma mistura com composição global conhecida e analisar o comportamento de fases à medida que se varia a pressão mantendo a temperatura constante ou vice-versa.

O procedimento experimental adotado neste trabalho, para a medição dos dados de equilíbrio entre fases fluidas (L ou V) consiste de forma resumida, das seguintes etapas:

- i) carregamento da célula de equilíbrio com quantidades conhecidas de soluto e solvente;
- ii) ajuste da temperatura no valor desejado;
- iii) pressurização do sistema até a obtenção de um sistema monofásico;
- iv) redução gradativa da pressão até o surgimento de uma nova fase.

A redução gradativa da pressão era feita três vezes para uma mesma temperatura, de forma a se ter três leituras distintas do mesmo ponto (triplicatas). Para análise das pressões de transição em outras composições a célula era descarregada e limpa, para ser então carregada com uma nova composição global conhecida. Portanto, cada composição analisada corresponde a um experimento diferente.

A seguir é apresentada uma descrição detalhada do procedimento experimental adotado para as medidas de transição de fases fluidas:

O procedimento experimental iniciava-se com o carregamento do cilindro da bomba com o solvente ( $\text{CO}_2$ ) proveniente do cilindro de armazenamento (C1). A quantidade de solvente no interior da bomba deveria ser grande o suficiente para alimentar o interior da célula e ainda servir como fluido de pressurização. Para a carga da bomba, usualmente, a válvula V1 do cilindro era aberta durante 1 hora, nesse processo a temperatura da camisa que reveste o cilindro da bomba era mantida a 283,15K, através do ajuste da temperatura no banho de recirculação (BR1).

Depois de completado o procedimento de carga do cilindro da bomba, a temperatura do banho BR1 era ajustada a 290,15 K e a pressão da linha em 100 bar, para tal, abria-se a válvula V3 mantendo-se as outras válvulas, V4, V5 e V6 fechadas e ajustava-se essa pressão na bomba. Essas condições de pressão e temperatura eram usadas porque o volume de  $\text{CO}_2$  a ser adicionado ao sistema era calculado a partir de sua densidade nestas condições. A estabilização do sistema levava cerca de 30 minutos e se dava no momento em que o fluxo de escoamento indicado pela bomba era zero.

Enquanto a pressão e a temperatura na bomba estabilizavam, procedia-se a montagem do pistão e da célula de equilíbrio. Todas as conexões da célula eram envoltas em fita veda-rosca para evitar o desgaste das peças pelo contato metal-metal. Após o pistão e as conexões de fechamento traseira e lateral serem colocados na célula, o ácido láurico era adicionado juntamente com a barra magnética usada para agitar a mistura durante o experimento. A conexão de fechamento frontal era então colocada. Logo após, a célula era conectada à cuba de aquecimento.



Na sequência o conjunto cuba de aquecimento e célula de equilíbrio era conectado à linha de processo, iniciava-se pela conexão do termopar. No caso dos sistemas ternários, a alimentação de metanol era feita nesta etapa, via seringa, pela abertura da conexão da linha de alimentação. Após a adição de metanol a linha de alimentação era então conectada à célula. Por medida de segurança, a linha proveniente da válvula V4 (linha que pressuriza a célula) não era conectada antes que o processo de alimentação de co-solvente e solvente fosse terminado. Isso porque, com o interior da célula vazio, uma abertura equivocada de V4 poderia trazer o pistão pra frente, danificando o termopar e/ou a janela frontal.

Após a conexão do termopar e da linha de alimentação de solvente e com a linha já estabilizada, iniciava-se o procedimento de alimentação do CO<sub>2</sub>. Para isso, anotava-se o volume inicial de solvente contido na bomba e alimentava-se o fluido por meio do manuseio vagaroso da válvula micrométrica V6 até atingir um volume final na bomba, previamente calculado para fornecer a composição global desejada. As quantidades de soluto e solvente eram calculadas de tal forma que se tivesse para a composição global desejada um volume de mistura no interior da célula de aproximadamente 9 mL. Na pesagem dos compostos foi utilizada uma balança de precisão da marca Radwag, modelo AS 220/C/2 com precisão de 0,1 mg. Durante a alimentação do solvente as conexões entre a célula e a linha eram averiguadas para detecção de possíveis vazamentos, utilizavam-se algumas gotas de detergente nestas conexões para ajudar na visualização da formação de bolhas.

Na sequência, a linha de pressurização da célula era conectada. Na cuba conectavam-se as mangueiras que permitiam a circulação da água de aquecimento vinda do banho de recirculação BR2. A temperatura do banho era então ajustada no valor desejado.

Antes de abrir a válvula V4, válvula que pressuriza o fundo do pistão, toda a linha era despressurizada até aproximadamente 70 bar, para evitar a alta diferença de pressão entre o interior da célula e a linha de processo. Após a redução da pressão a válvula V4 era aberta vagarosamente para permitir o livre deslocamento do pistão no interior da célula.

Iniciava-se então o procedimento para deixar o sistema monofásico. Com a temperatura do sistema já estabilizada no valor desejado e o agitador magnético ligado, a célula era pressurizada gradativamente de 10 em 10 bar até a visualização de uma única fase. Nesse momento era iniciada a medição do equilíbrio de fases através da redução da pressão da bomba, até que o surgimento de uma segunda fase fosse visualmente detectado (turbamento ou bolhas). A redução de pressão era feita por programação em duas etapas. Primeiro utilizava-se uma taxa de decaimento de 10 bar/min e quando a pressão chegava a 4 bar da pressão de transição, a taxa de decaimento era reduzida para 4 bar/min.

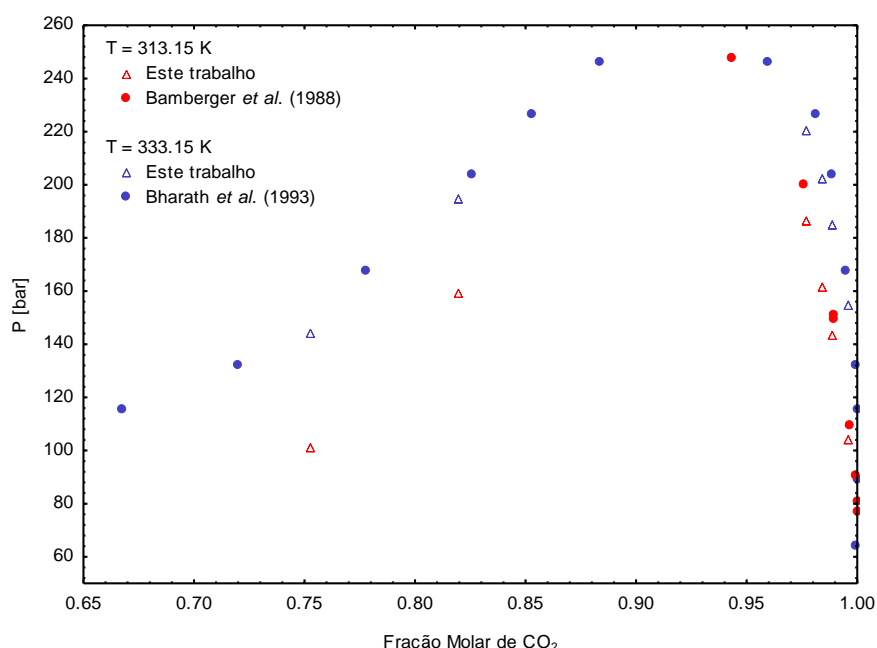
No momento em que ocorria o surgimento de uma nova fase, anotava-se a pressão e a temperatura observadas. Essa condição de temperatura e de pressão em que ocorre o início da transição de fases, juntamente com a composição global, constituem um ponto no diagrama de fases. Na sequência, a temperatura era levada a outro valor e todo o processo de medição era repetido.

Após o término das medições, algumas medidas de segurança eram tomadas durante a desconexão da célula. Primeiramente a bomba era totalmente despressurizada até atingir a pressão de vapor do CO<sub>2</sub>. A válvula V3 era então fechada, para isolar o sistema da bomba. Na sequência, a válvula V5 era aberta para aliviar a pressão existente na linha, com isso o fundo do pistão ficava em pressão atmosférica. A linha traseira era desconectada primeiramente, depois desconectava-se a linha de alimentação do solvente vagarosamente pois o interior da célula ainda encontrava-se numa pressão maior que a ambiente. O termopar era então desconectado, a célula era retirada da cuba, desmontada e lavada.

Para a obtenção dos dados de transição sólido-fluido utilizou-se uma metodologia similar a apresentada por McHugh e Yogan (1984) e Favareto *et al.* (2008). O procedimento adotado é análogo ao apresentado para as transições entre fases fluidas, a diferença fundamental está no fato de que a temperatura é variada enquanto a pressão permanece constante.

### 3.1.4. Validação da Unidade Experimental

Para verificar a reprodutibilidade e a confiabilidade da unidade experimental no sentido de avaliar a consistência dos dados obtidos neste trabalho, é apresentado na figura 3.2 um diagrama P-x-y do sistema CO<sub>2</sub> + ácido láurico, para as isotermas de 313 K e 333 K, comparando as medidas experimentais deste trabalho com as reportadas na literatura por Bamberger *et al.* (1988) e Bharath *et al.* (1993).



**Figura 3.2** – Comparação dos dados experimentais obtidos neste trabalho e os reportados na literatura por Bamberger *et al.* (1988) e Bharath *et al.* (1993) para o sistema CO<sub>2</sub> + ácido láurico, a 313K e 333K.

Observa-se na figura 3.2 que os dados experimentais obtidos neste trabalho, para o sistema CO<sub>2</sub> + ácido láurico estão de acordo com a literatura. Portanto, o aparato e o procedimento experimentais adotados são adequados para a medida de dados de equilíbrio de fases em altas pressões. Entretanto, pequenas variações são observadas. As mesmas podem ser justificadas pela diferença nas metodologias aplicadas para a obtenção dos dados. Além disso, variações são relativamente comuns, em se tratando de aquisição de medidas experimentais em altas pressões (Stuart *et al.*, 2000).

## 3.2. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Nesta seção são apresentados os dados experimentais de equilíbrio de fases obtidos utilizando a metodologia apresentada na seção anterior. Foram estudados os sistemas  $\text{CO}_2(1)$  + ácido láurico,  $\text{CO}_2(1)$  + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 2:1 e  $\text{CO}_2(1)$  + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 6:1. As medidas experimentais obtidas são apresentadas em forma de tabelas e diagramas do tipo P-x-y e P-T.

### 3.2.1. Sistema $\text{CO}_2(1)$ + Ácido Láurico(3)

As medidas experimentais para o sistema  $\text{CO}_2(1)$  + ácido láurico(3) foram realizadas em frações molares de  $\text{CO}_2$  entre 0,7524 e 0,9955 numa faixa de temperaturas entre 303 e 343K, para as transições entre fases fluidas. As transições SF foram medidas nas mesmas composições numa faixa de pressão de aproximadamente 70 a 200 bar.

Para o equilíbrio SF mediu-se a temperatura de transição de fases numa dada pressão constante, já para os outros tipos de equilíbrio, a temperatura foi mantida constante e a pressão de transição foi medida.

A tabela 3.2 apresenta os valores das medidas experimentais para as transições de fases do tipo LL, LV, LLV e FF. É apresentada, para cada composição e temperatura estudadas, a pressão medida e o desvio padrão relativo a essa medição.

As medidas experimentais realizadas para as transições do tipo SF são apresentadas na tabela 3.3. Nesse caso, é apresentada a temperatura de transição, para cada composição e pressão avaliadas, assim como o desvio padrão das medidas realizadas.

Todas as medidas foram feitas em triplicata, portanto, os valores apresentados nas tabelas 3.2 e 3.3 referem-se aos valores médios obtidos.

**Tabela 3.2** – Dados experimentais LV, LL, LLV e FF obtidos para o sistema CO<sub>2</sub>(1) + ácido láurico(3).

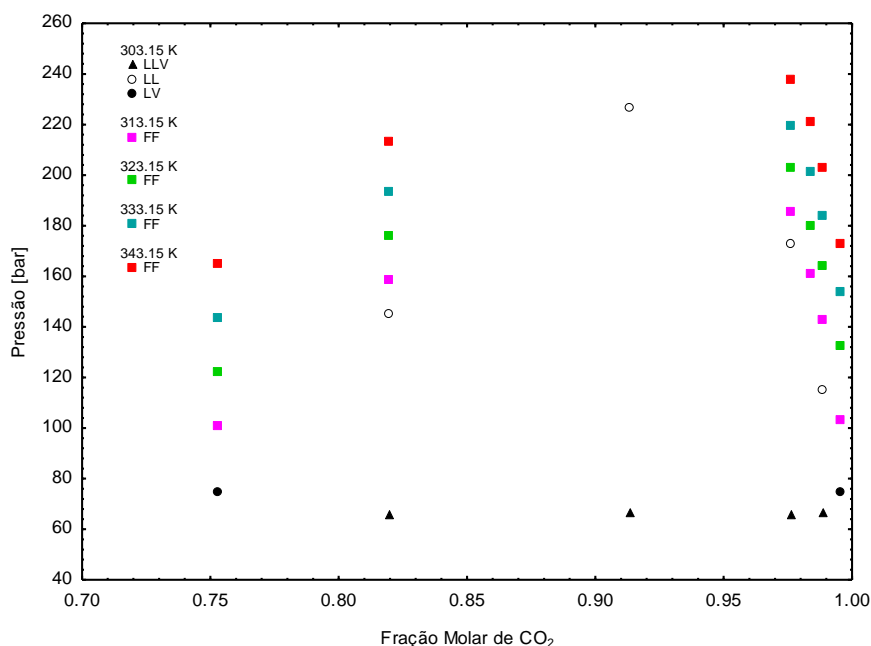
z <sub>1</sub>	T [K]	P [bar]	σ [bar]	Tipo	z <sub>1</sub>	T [K]	P [bar]	σ [bar]	Tipo
0,7524	303,45	74,64	0,4	LV	0,9761	332,98	219,85	0,4	FF
0,7524	313,62	100,63	0,8	FF	0,9761	343,05	237,76	1,1	FF
0,7524	323,02	122,11	0,3	FF	0,9837	313,15	160,95	0,1	FF
0,7524	332,72	143,60	0,6	FF	0,9837	323,15	180,35	0,2	FF
0,7524	343,05	165,26	0,4	FF	0,9837	333,15	201,63	0,5	FF
0,8196	303,15	66,49	0,3	LLV	0,9837	343,15	221,37	0,2	FF
0,8196	303,72	145,05	0,3	LL	0,9887	303,12	67,24	0,1	LLV
0,8196	313,68	158,85	0,6	FF	0,9887	303,38	115,04	0,5	LL
0,8196	323,38	175,85	0,2	FF	0,9887	313,15	142,91	0,3	FF
0,8196	332,88	193,86	0,5	FF	0,9887	323,15	164,52	0,5	FF
0,8196	342,98	213,48	0,7	FF	0,9887	333,15	184,45	0,5	FF
0,9129	303,18	67,14	1,1	LLV	0,9887	343,15	202,90	0,2	FF
0,9129	303,55	226,61	0,4	LL	0,9955	303,48	74,85	0,1	LV
0,9761	302,95	66,39	0,5	LLV	0,9955	313,05	103,19	0,1	FF
0,9761	303,55	172,86	0,3	LL	0,9955	323,32	132,26	0,9	FF
0,9761	312,55	185,84	0,6	FF	0,9955	333,05	153,76	0,6	FF
0,9761	323,38	203,02	0,4	FF	0,9955	343,18	173,21	0,6	FF

**Tabela 3.3** – Dados experimentais SF obtidos para o sistema CO<sub>2</sub>(1)+ácido láurico(3).

z <sub>1</sub>	T [K]	σ [K]	P [bar]	Tipo	z <sub>1</sub>	T [K]	σ [K]	P [bar]	Tipo
0,7524	298,25	0,1	69,99	SLV	0,9761	296,90	0,1	125,14	SLL
0,7524	298,75	0,1	100,23	SF	0,9761	297,05	0,1	164,92	SLL
0,7524	299,15	0,1	129,90	SF	0,9761	297,10	0,1	204,51	SF
0,7524	299,45	0,1	160,17	SF	0,9887	296,70	0,2	74,67	SLL
0,8196	297,75	0,1	68,04	SLL	0,9887	296,60	0,1	94,54	SLL
0,8196	297,65	0,1	110,25	SLL	0,9887	295,70	0,1	114,40	SF
0,8196	297,85	0,1	150,25	SF	0,9887	295,60	0,1	134,38	SF
0,8196	298,65	0,1	203,57	SF	0,9887	294,85	0,1	174,17	SF
0,9129	297,30	0,1	72,22	SLL	0,9887	294,45	0,1	203,72	SF
0,9129	297,35	0,1	100,06	SLL	0,9955	295,35	0,2	64,79	SF
0,9129	297,55	0,1	150,15	SLL	0,9955	290,65	0,1	100,39	SF
0,9129	297,95	0,1	200,00	SLL	0,9955	289,50	0,1	147,52	SF
0,9761	296,80	0,1	75,23	SLL	0,9955	289,15	0,1	197,52	SF

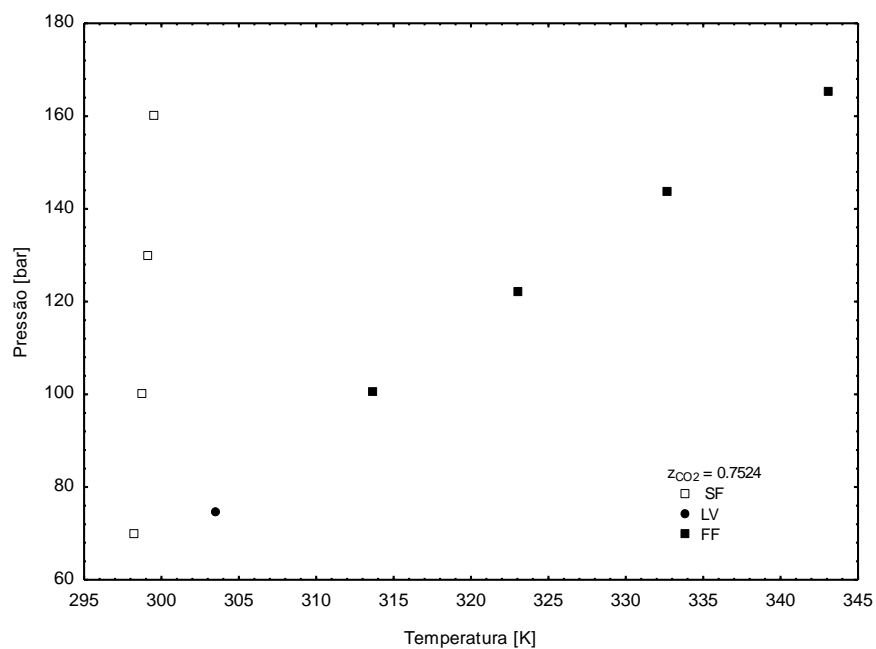
A figura 3.3 apresenta uma projeção no plano P-x-y das medidas experimentais das transições entre fases fluidas (tabela 3.1), obtidas para o sistema  $\text{CO}_2(1)$  + ácido láurico(3). Para cada isoterma entre 313 e 343K a região acima da curva dos pontos experimentais representa uma região de uma única fase fluida, enquanto abaixo da curva tem-se uma região em que duas fases fluidas coexistem. A isoterma de 303K possui um comportamento ligeiramente diferente, pois apresenta uma região de imiscibilidade líquido-líquido, que se estende entre as frações molares de  $\text{CO}_2$  de 0,8196 a 0,9887. Como pode ser observado na figura 3.1, para essa isoterma existe a ocorrência de três tipos de equilíbrio: líquido-vapor (ELV), líquido-líquido (ELL) e líquido-líquido-vapor (ELLV). O equilíbrio trifásico LLV ocorre para uma pressão de aproximadamente 67 bar. A região abaixo da linha LLV e da curva LV é constituída por duas fases, uma líquida e outra vapor. A região que se estende entre a linha de LLV e a curva LL é a região de imiscibilidade líquido-líquido na qual existem duas fases líquidas distintas. Acima das curvas LV e LL há a ocorrência de uma única fase, líquida ou vapor, dependendo da região.

Ainda observando a figura 3.3, verifica-se que na isoterma de 303K existe um ponto de máximo, provavelmente o ponto crítico de solução está nas proximidades deste ponto, se houvesse mais pontos experimentais entre as frações de  $\text{CO}_2$  de 0,8196 e 0,9761 se poderia ter uma maior exatidão na localização do ponto crítico. Para as outras isotermas essa avaliação fica ainda mais dificultada, pois não existem pontos experimentais medidos nessa faixa de composições. Essas medidas não foram realizadas devido às altas pressões em que as transições ocorrem, ultrapassando o limite de segurança imposto pela unidade experimental utilizada.

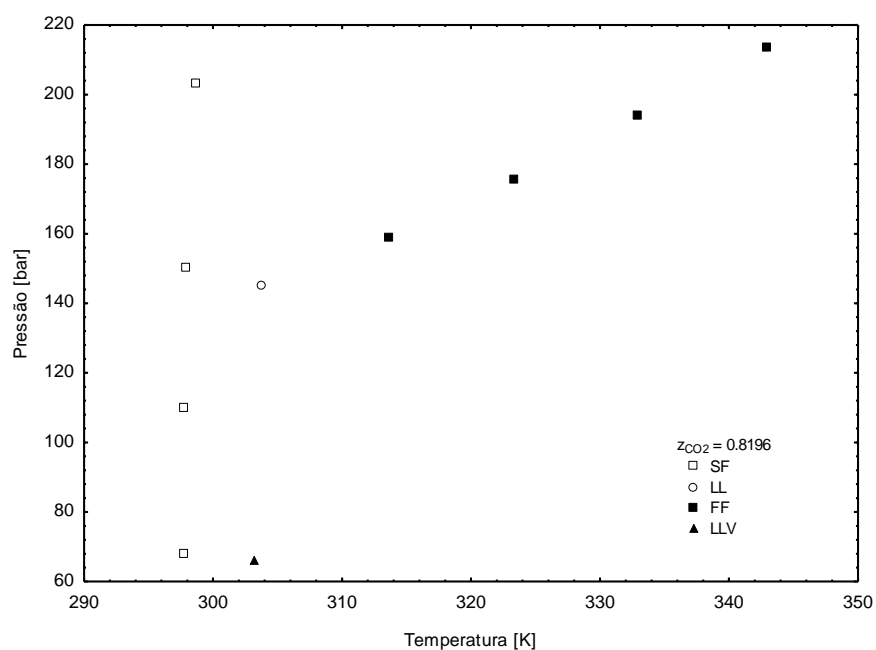


**Figura 3.3** – Diagrama P-x-y dos dados experimentais do sistema CO<sub>2</sub>(1) + ácido láurico(3).

As figuras 3.4 a 3.9 apresentam as projeções no plano P-T dos pontos experimentais do sistema CO<sub>2</sub>(1) + ácido láurico(3). As isopletas são apresentadas separadamente para facilitar a visualização das transições SF. Observando as figuras 3.4 a 3.9 verifica-se que houve equilíbrio do tipo sólido-fluido em toda faixa de composição estudada. Verifica-se ainda, que para este tipo de equilíbrio a temperatura de transição sofre pouca influencia do aumento de CO<sub>2</sub> na composição global da mistura.

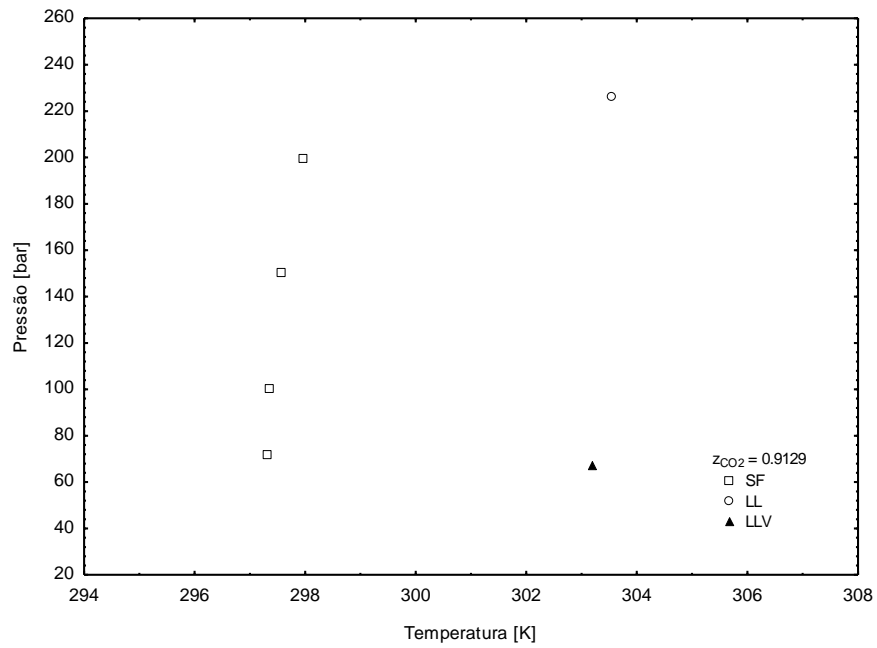


**Figura 3.4** – Diagrama P-T dos dados experimentais do sistema CO<sub>2</sub>(1) + ácido láurico(3), para composição molar de CO<sub>2</sub>  $z_1=0,7524$ .

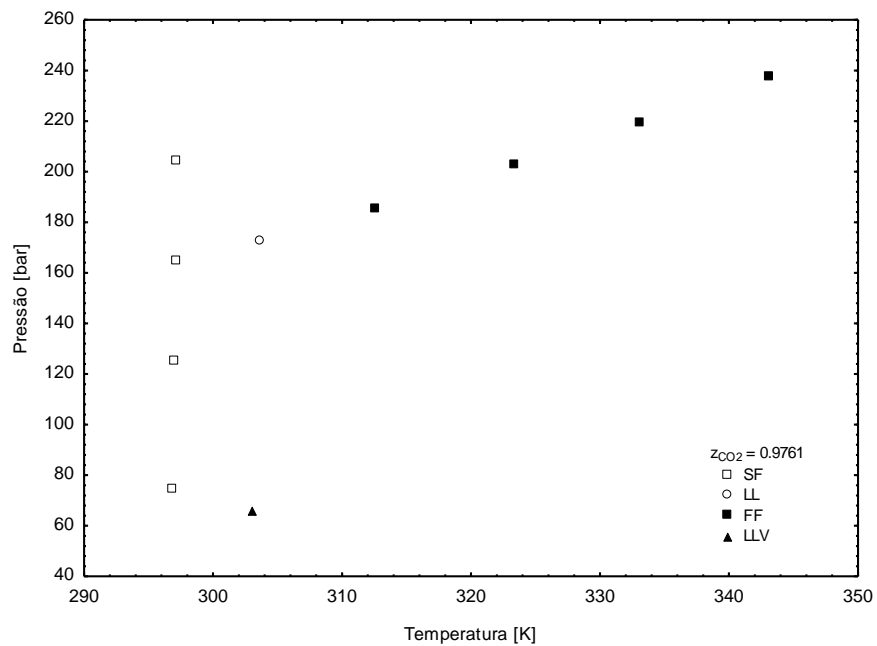


**Figura 3.5** – Diagrama P-T dos dados experimentais do sistema CO<sub>2</sub>(1) + ácido láurico(3), para composição molar de CO<sub>2</sub>  $z_1=0,8196$ .

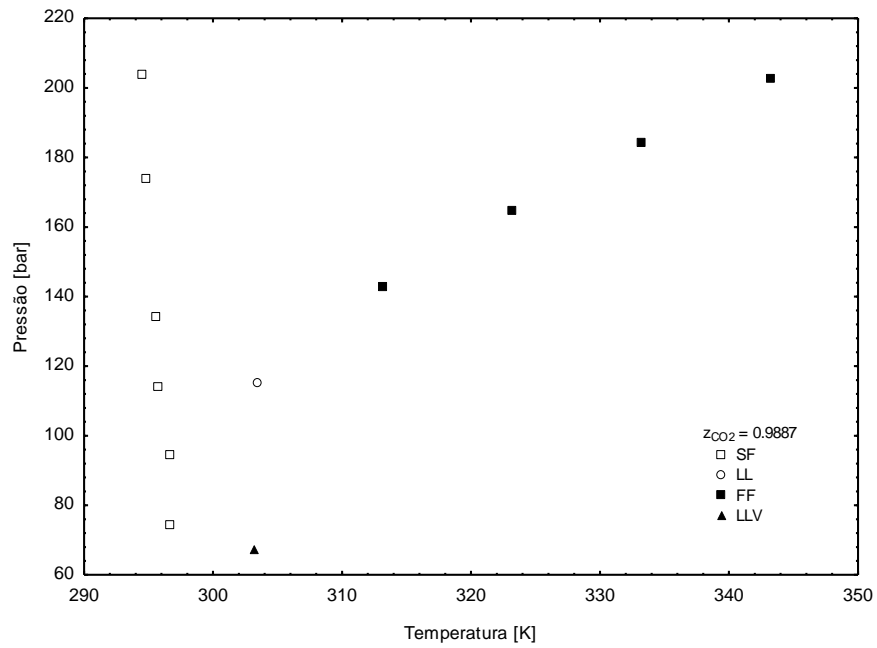




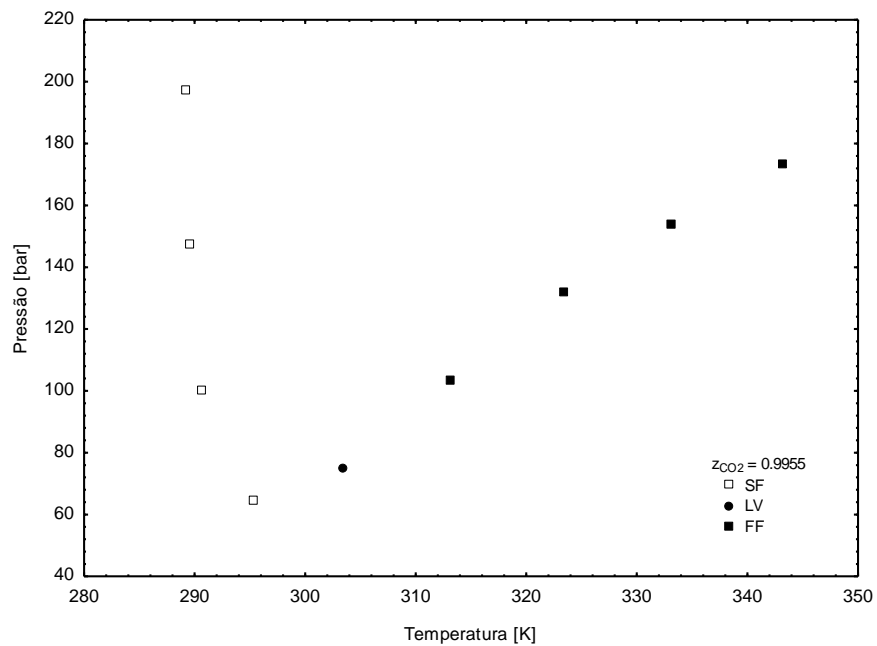
**Figura 3.6** – Diagrama P-T dos dados experimentais do sistema CO<sub>2</sub>(1) + ácido láurico(3), para composição molar de CO<sub>2</sub>  $z_1=0,9129$ .



**Figura 3.7** – Diagrama P-T dos dados experimentais do sistema CO<sub>2</sub>(1) + ácido láurico(3), para composição molar de CO<sub>2</sub>  $z_1=0,9761$ .



**Figura 3.8** – Diagrama P-T dos dados experimentais do sistema CO<sub>2</sub>(1) + ácido láurico(3), para composição molar de CO<sub>2</sub>  $z_1 = 0.9887$ .



**Figura 3.9** – Diagrama P-T dos dados experimentais do sistema CO<sub>2</sub>(1) + ácido láurico(3), para composição molar de CO<sub>2</sub>  $z_1 = 0.9955$ .

### 3.2.2. Sistema CO<sub>2</sub>(1) + Metanol(2) + Ácido Láurico(3) – RMA 2:1

O sistema CO<sub>2</sub>(1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 2:1 foi estudado em temperaturas entre 303 e 343K, para frações molares de CO<sub>2</sub>, de 0,4617 a 0,9895. Para cada composição estudada foi mantida fixa uma razão molar entre o metanol e o ácido láurico (RMA) de 2:1. Uma vez que a cada experimento era preparada uma nova solução de metanol e ácido láurico, a razão entre esses dois compostos possui variações de experimento para experimento, conforme se verifica na tabela 3.4. Essa tabela apresenta ainda, as composições globais avaliadas experimentalmente, em termos de frações molares, dos três componentes da mistura.

**Tabela 3.4** – Composições molares estudadas para o sistema CO<sub>2</sub>(1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 2:1.

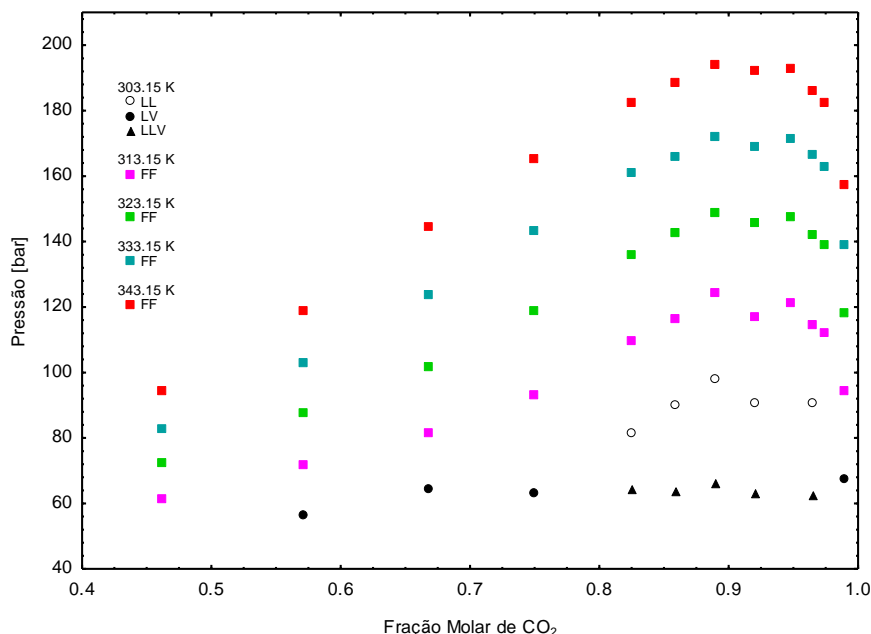
RMA	z <sub>1</sub>	z <sub>2</sub>	z <sub>3</sub>
2,0064	0,4617	0,3592	0,1791
1,9949	0,5710	0,2858	0,1432
1,9767	0,6675	0,2208	0,1117
1,9895	0,7492	0,1669	0,0839
2,0073	0,8248	0,1169	0,0583
1,9268	0,8590	0,0928	0,0482
1,9739	0,8886	0,0739	0,0375
1,9784	0,9194	0,0535	0,0271
1,9571	0,9479	0,0345	0,0176
1,9387	0,9642	0,0236	0,0122
1,9739	0,9745	0,0169	0,0086
2,1810	0,9895	0,0072	0,0033

Na tabela 3.5 são apresentados os valores das medidas experimentais realizadas para o sistema CO<sub>2</sub>(1) + metanol(2) + ácido láurico(3) com razão molar entre o metanol e o ácido láurico de 2:1. Nessa tabela apresenta-se a composição global de CO<sub>2</sub> na mistura (para a concentração dos outros componentes deve-se recorrer à tabela 3.4), o tipo de equilíbrio observado e a pressão de transição para cada temperatura avaliada, assim como o desvio padrão relativo a medida. Lembrando que os valores apresentados referem-se a média das triplicatas realizadas.

**Tabela 3.5** – Dados experimentais obtidos para o sistema CO<sub>2</sub>(1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 2:1.

z <sub>1</sub>	T [K]	P [bar]	σ [bar]	Tipo	z <sub>1</sub>	T [K]	P [bar]	σ [bar]	Tipo
0,4617	313,38	61,41	0,4	FF	0,8886	303,18	66,31	0,3	LLV
0,4617	323,25	72,19	0,1	FF	0,8886	303,03	97,92	1,4	LL
0,4617	333,02	82,95	0,4	FF	0,8886	313,28	124,62	0,6	FF
0,4617	343,05	94,65	0,0	FF	0,8886	322,88	148,90	0,6	FF
0,5710	303,48	56,52	0,1	LV	0,8886	332,82	172,28	0,5	FF
0,5710	313,58	72,13	0,3	FF	0,8886	343,02	194,02	0,7	FF
0,5710	323,45	87,44	0,3	FF	0,9194	303,48	63,19	0,2	LLV
0,5710	333,22	102,92	0,5	FF	0,9194	303,60	90,60	0,6	LL
0,5710	342,92	119,12	0,2	FF	0,9194	313,08	117,03	0,4	FF
0,6675	303,55	64,22	0,7	LV	0,9194	323,75	145,87	0,5	FF
0,6675	313,38	81,57	0,5	FF	0,9194	333,08	168,98	0,9	FF
0,6675	323,25	101,60	0,2	FF	0,9194	343,08	192,24	0,8	FF
0,6675	333,32	124,03	0,9	FF	0,9479	313,15	121,63	0,1	FF
0,6675	343,05	144,67	0,8	FF	0,9479	323,15	147,76	0,5	FF
0,7492	303,40	63,36	0,2	LV	0,9479	333,15	171,76	0,2	FF
0,7492	313,42	93,09	0,6	FF	0,9479	343,15	192,92	0,7	FF
0,7492	323,18	118,85	0,4	FF	0,9642	303,02	62,45	0,2	LLV
0,7492	333,25	143,13	1,3	FF	0,9642	303,28	90,53	0,1	LL
0,7492	343,25	165,43	0,5	FF	0,9642	313,15	114,75	0,5	FF
0,8248	303,38	64,22	0,0	LLV	0,9642	323,15	142,04	0,4	FF
0,8248	303,32	81,40	0,6	LL	0,9642	333,15	166,86	0,7	FF
0,8248	313,28	109,62	0,3	FF	0,9642	343,15	186,13	0,1	FF
0,8248	323,12	136,01	0,7	FF	0,9745	313,15	111,94	0,3	FF
0,8248	333,28	161,15	0,1	FF	0,9745	323,15	139,15	0,7	FF
0,8248	343,15	182,53	0,1	FF	0,9745	333,15	162,71	0,4	FF
0,8590	303,55	63,63	0,6	LLV	0,9745	343,15	182,75	0,3	FF
0,8590	303,28	90,39	0,3	LL	0,9895	303,02	67,65	0,0	LV
0,8590	313,55	116,53	0,2	FF	0,9895	313,25	94,36	0,4	FF
0,8590	323,22	143,03	0,1	FF	0,9895	323,05	118,38	0,5	FF
0,8590	333,05	166,07	0,2	FF	0,9895	332,88	139,23	0,3	FF
0,8590	343,22	188,82	0,7	FF	0,9895	342,85	157,43	0,3	FF

Na figura 3.10 é apresentada a projeção dos pontos experimentais no plano P-x-y. O comportamento de fases verificado é bastante similar ao do sistema binário CO<sub>2</sub> + ácido láurico, apresentado na seção anterior.



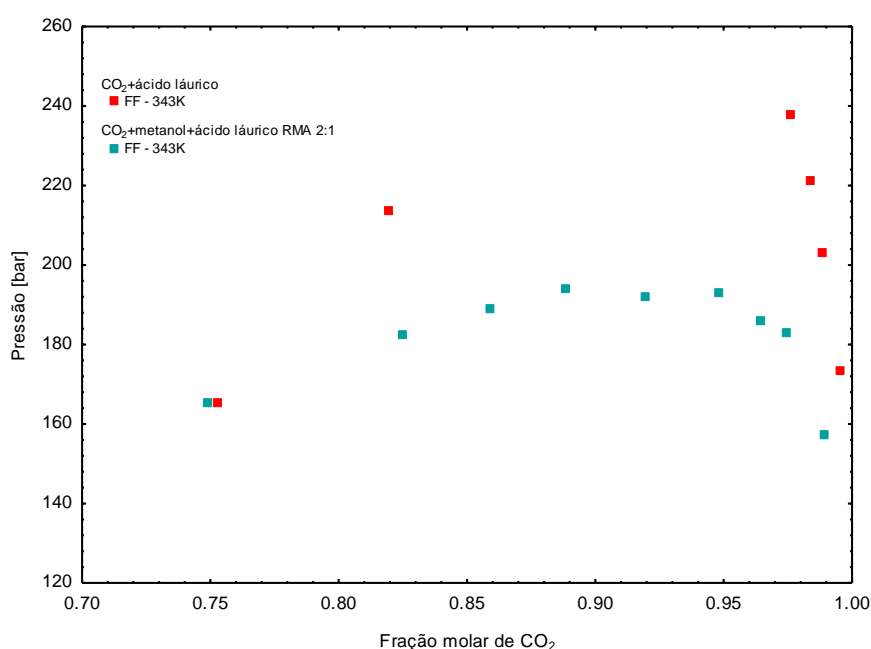
**Figura 3.10** – Diagrama P-x-y dos dados experimentais obtidos do sistema CO<sub>2</sub>(1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 2:1.

Verifica-se na Figura 3.10 para a isoterma de 303K a presença de equilíbrio LLV, numa pressão de aproximadamente 63 bar, esse tipo de equilíbrio se estende numa faixa de composições de CO<sub>2</sub> entre 0,8248 e 0,9642, nessa mesma faixa de composições, ocorre ainda, a presença de uma região de imiscibilidade líquido-líquido que se estende desde a linha LLV até a curva LL. A outra região bifásica dessa isoterma, a região de ELV, está localizada logo abaixo das curvas LV e da linha LLV. Na região acima das curvas de LV e LL o sistema se apresenta como um sistema monofásico. Para as outras isoterms, 313 a 343K, o sistema se apresenta bifásico, com a presença de duas fases fluidas, nas regiões abaixo das curvas de transição FF e monofásico nas regiões logo acima dessas curvas.

Com relação ao ponto crítico, pode-se afirmar que para todas as isoterms, o mesmo está localizado entre  $z_1=0,8886$  e  $z_1=0,9479$ , mesmo a pressão de transição do ponto central entre essas duas composições,  $z_1=0,9194$ , estando abaixo do que seria esperado. Provavelmente o desacordo

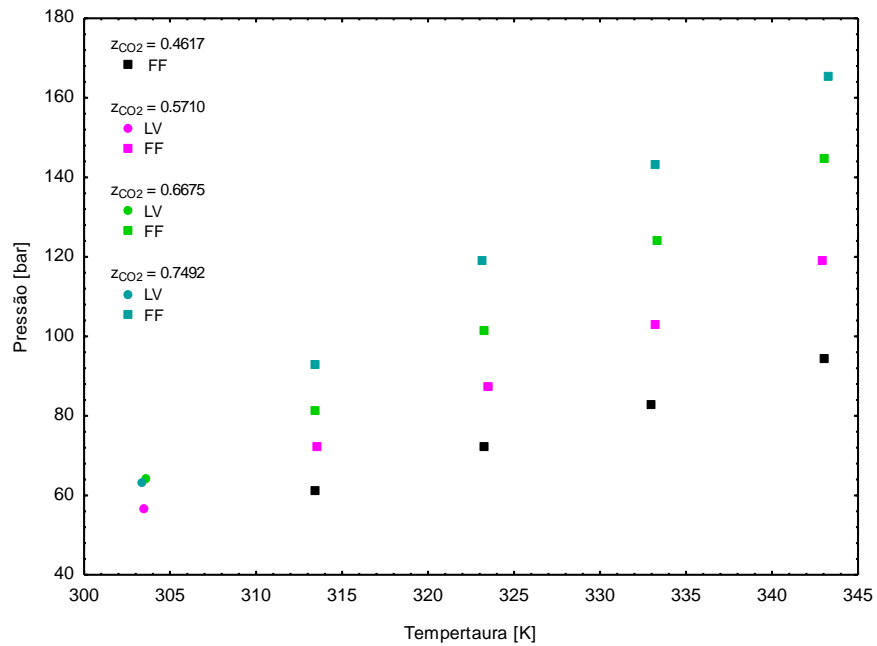
entre a pressão medida e a esperada está relacionado a um erro de composição global da mistura durante a realização deste experimento.

Observando os diagramas apresentados para os sistemas  $\text{CO}_2$  + ácido láurico e  $\text{CO}_2$  + metanol + ácido láurico RMA 2:1, percebe-se que as pressões de transição observadas para este último sistema são menores que as apresentadas pelo sistema binário, ou seja, a adição de um co-solvente ao sistema, no caso o metanol, reduz as pressões de transição e conseqüentemente diminui a região de equilíbrio bifásico. Esse comportamento pode ser melhor visualizado na figura 3.11, onde é apresentado um diagrama P-x-y para a isoterma de 343,15K comparando os dados experimentais obtidos para esses dois sistemas. Verifica-se ainda, pela figura 3.11, que para o sistema ternário o aumento na concentração de  $\text{CO}_2$  pouco afeta as pressões de transição em comparação ao sistema binário.

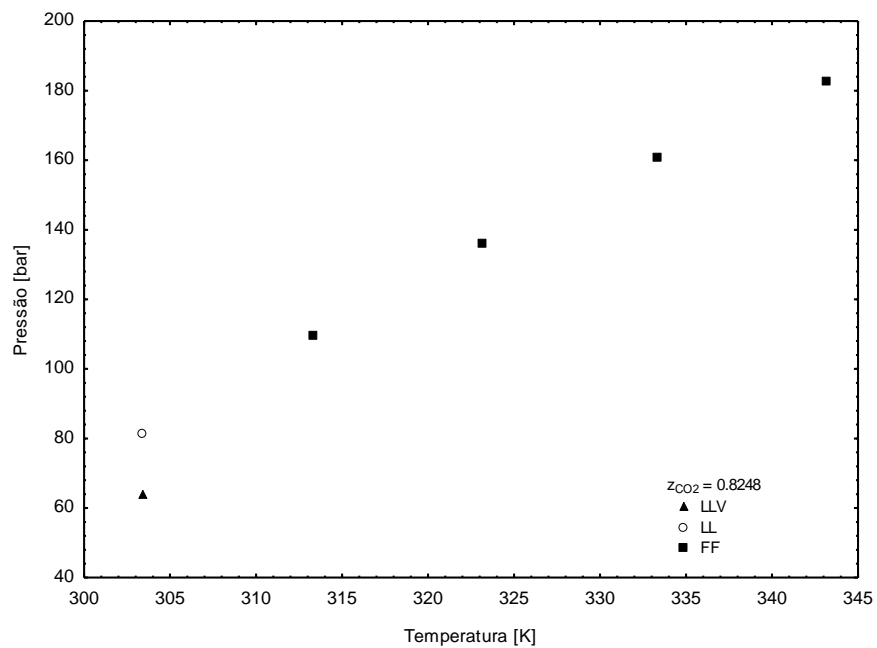


**Figura 3.11** – Diagrama P-x-y a 343,15K comparando os dados obtidos para o sistema binário  $\text{CO}_2$ +ácido láurico e o ternário  $\text{CO}_2$ +metanol+ácido láurico RMA 2:1.

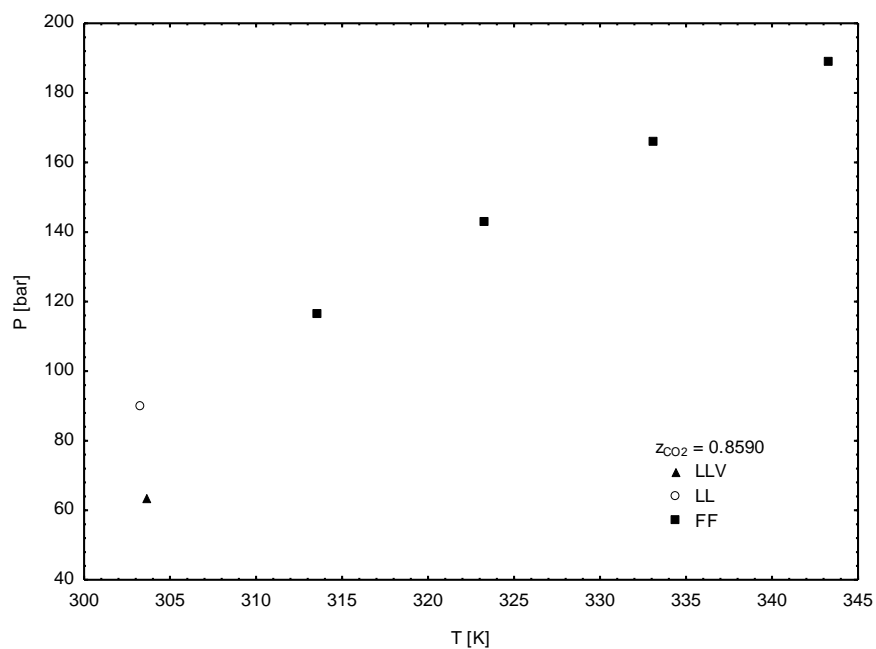
As figuras 3.12 a 3.17 mostram os dados experimentais em projeções no plano P-T. As isopletas nas quais houve equilíbrio LLV são apresentadas em diagramas separados para facilitar a visualização.



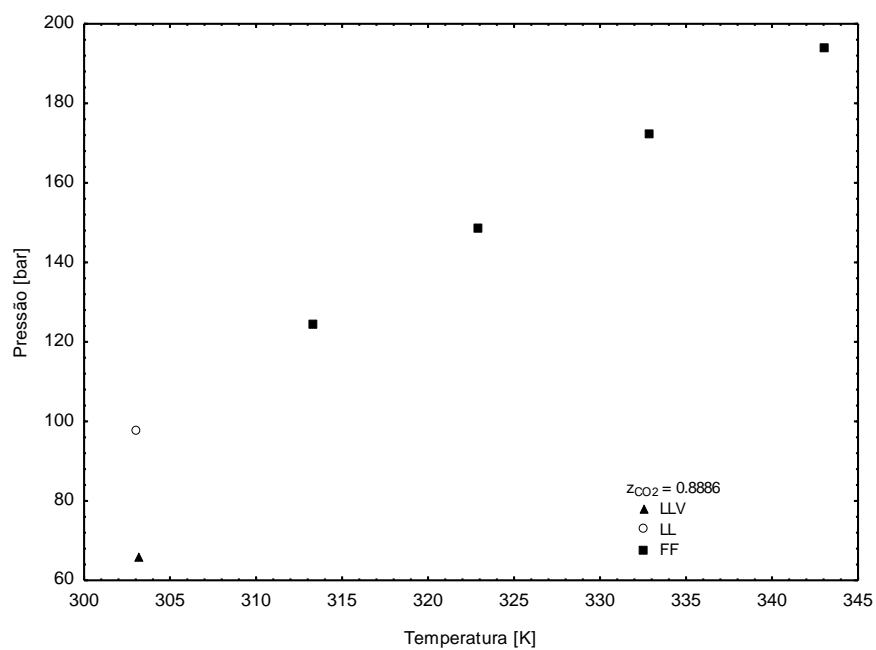
**Figura 3.12** – Diagrama P-T dos dados experimentais do sistema CO<sub>2</sub>(1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 2:1, para composições molares de CO<sub>2</sub>  $z_1=0,4617$ ,  $z_1=0,5710$ ,  $z_1=0,6675$  e  $z_1=0,7492$ .



**Figura 3.13** – Diagrama P-T dos dados experimentais do sistema CO<sub>2</sub>(1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 2:1, para composição molar de CO<sub>2</sub>  $z_1=0,8248$ .

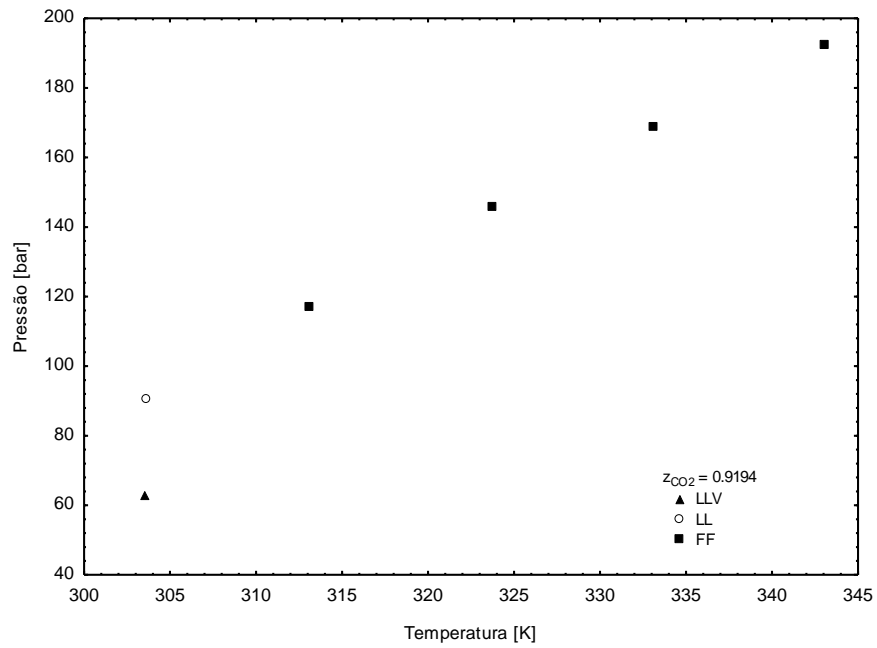


**Figura 3.14** – Diagrama P-T dos dados experimentais do sistema CO<sub>2</sub>(1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 2:1, para composição molar de CO<sub>2</sub>  $z_1 = 0.8590$ .

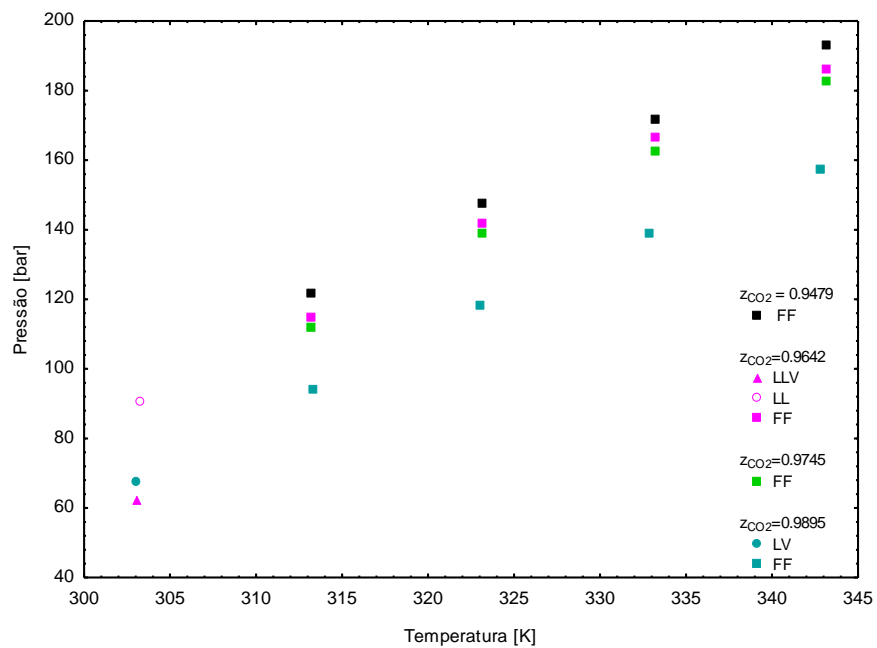


**Figura 3.15** – Diagrama P-T dos dados experimentais do sistema CO<sub>2</sub>(1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 2:1, para composição molar de CO<sub>2</sub>  $z_1 = 0.8886$ .





**Figura 3.16** – Diagrama P-T dos dados experimentais do sistema CO<sub>2</sub>(1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 2:1, para composição molar de CO<sub>2</sub>  $z_1=0,9194$ .



**Figura 3.17** – Diagrama P-T do sistema CO<sub>2</sub>(1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 2:1, para composições molares de CO<sub>2</sub>  $z_1=0,9479$ ,  $z_1=0,9642$ ,  $z_1=0,9745$  e  $z_1=0,9895$ .

### 3.2.3. Sistema CO<sub>2</sub>(1) + Metanol(2) + Ácido Láurico(3) – RMA 6:1

Para esse sistema foram realizadas medidas entre 303,15 e 343,15K, numa faixa de frações molares de CO<sub>2</sub> de 0,3414 a 0,9182. As razões molares metanol:ácido láurico (RMA) de cada experimento são apresentadas na tabela 3.6. Os dados experimentais obtidos são apresentados na tabela 3.7.

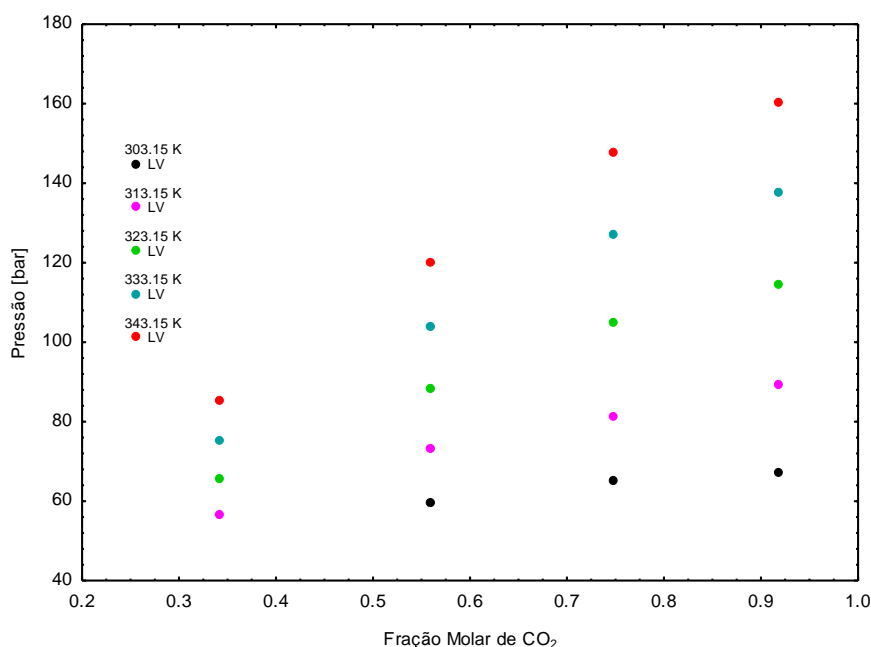
**Tabela 3.6** – Composições molares estudadas para o sistema CO<sub>2</sub>(1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 6:1.

RMA	$z_1$	$z_2$	$z_3$
5,9881	0,3414	0,5644	0,0942
6,0128	0,5598	0,3774	0,0628
6,0882	0,7474	0,2170	0,0356
6,3601	0,9182	0,0707	0,0111

**Tabela 3.7** – Dados experimentais obtidos para o sistema CO<sub>2</sub>(1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 6:1.

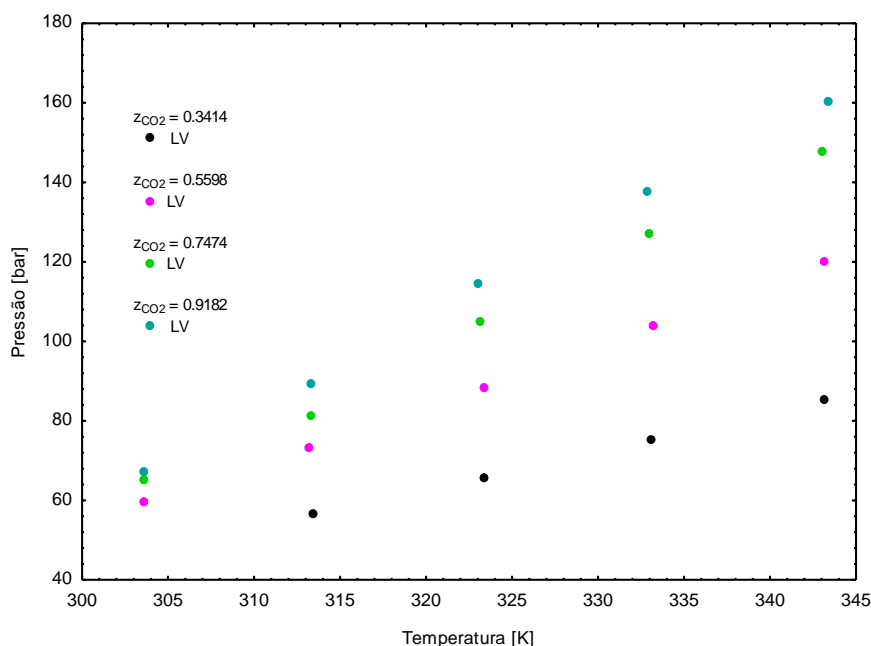
$z_1$	T [K]	P [bar]	$\sigma$ [bar]	Tipo
0,3414	313,45	56,85	0,3	LV
0,3414	323,35	65,91	0,4	LV
0,3414	333,05	75,04	0,4	LV
0,3414	343,15	85,31	0,3	LV
0,5598	303,55	59,59	0,2	LV
0,5598	313,22	73,28	0,9	LV
0,5598	323,42	88,18	0,6	LV
0,5598	333,15	103,95	0,2	LV
0,5598	343,12	120,30	0,2	LV
0,7474	303,58	65,38	0,6	LV
0,7474	313,32	81,14	0,6	LV
0,7474	323,18	105,17	0,0	LV
0,7474	332,95	127,00	0,9	LV
0,7474	343,08	147,63	0,1	LV
0,9182	303,55	67,35	0,3	LV
0,9182	313,35	89,33	0,1	LL
0,9182	323,05	114,74	0,3	LL
0,9182	332,82	137,97	0,4	LL
0,9182	343,35	160,45	0,5	LL

A figura 3.18 apresenta a projeção no plano P-x-y dos dados experimentais obtidos para o sistema CO<sub>2</sub> + metanol + ácido láurico RMA 6:1. Verifica-se que o comportamento exibido por este sistema é bem mais simples que aqueles exibidos pelos sistemas mostrados anteriormente, haja vista que o mesmo não apresenta, para a faixa de composições e temperaturas estudadas neste trabalho, a região de imiscibilidade líquido-líquido. Para todas as isothermas estudadas, a região abaixo da curva dos pontos experimentais representa a região em que o sistema se apresenta como um sistema bifásico no qual coexistem uma fase líquida e uma vapor. Nas regiões acima das curvas o sistema é formado por uma única fase líquida.



**Figura 3.18** – Diagrama P-x-y dos dados experimentais obtidos do sistema CO<sub>2</sub>(1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 6:1.

Na figura 3.19 é apresentada a projeção no plano P-T dos dados experimentais obtidos para este sistema.



**Figura 3.19** – Diagrama P-T dos dados experimentais do sistema CO<sub>2</sub>(1) + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 6:1, para composições molares de CO<sub>2</sub>  $z_1=0,3414$ ,  $z_1=0,5598$ ,  $z_1=0,7474$  e  $z_1=0,9182$ .

Observando os dois diagramas, P-x-y e P-T, verifica-se que as pressões de transição são ainda menores que para o sistema ternário RMA 2:1, ou seja, o aumento na concentração de metanol diminui ainda mais a pressão de transição de fases, aumentando a região de sistema monofásico e diminuindo a região de sistema bifásico. Para a isoterma de 303,15K, esse aumento na concentração do metanol faz com que a região de equilíbrio líquido-líquido deixe de existir. Além disso, observou-se experimentalmente, que as transições se tornaram muito mais claras, sendo facilmente classificadas como transições LV do tipo ponto de bolha.

O comportamento de fases apresentado pelos sistemas CO<sub>2</sub> + ácido láurico e CO<sub>2</sub> + metanol + ácido láurico RMA 2:1, se mostrou bastante complexo com transições do tipo LV, LL, LLV, FF e SF. As transições SF foram observadas experimentalmente apenas para o sistema binário.

A adição de metanol ao sistema binário reduz significativamente as pressões de transição. Relativamente à comparação entre os sistemas RMA 2:1 e 6:1, quanto maior a concentração de metanol menores são as pressões de transição.

## 4. MODELAGEM TERMODINÂMICA

Neste capítulo são apresentados os resultados da modelagem termodinâmica dos sistemas binários, CO<sub>2</sub>+metanol e CO<sub>2</sub>+ácido láurico e dos sistemas ternários CO<sub>2</sub>+metanol+ácido láurico RMA 2:1 e 6:1. A equação de estado de Peng-Robinson (PR) com regra de mistura quadrática de van der Waals a dois parâmetros independentes da temperatura (vdW2) junto com o modelo de fugacidade de sólido proposto por (Prausnitz *et al.*, 1999) foram utilizados para correlacionar os dados de equilíbrio LV, LL, LLV, FF e SF.

O capítulo 4 começa com uma breve formulação do problema de equilíbrio de fases com a apresentação das equações empregadas e da estratégia adotada para a estimação dos parâmetros necessários para uso destas equações nos sistemas de interesse. Na seqüência são apresentados os resultados da modelagem termodinâmica dos sistemas binários e dos sistemas ternários mencionados acima.

### 4.1. FORMULAÇÃO DO PROBLEMA DE EQUILÍBRIO

A formulação do problema de equilíbrio de fases a altas pressões de uma mistura com  $nc$  compostos distribuídos em  $\alpha$  fases pode ser feita utilizando o critério da isofugacidade (Prausnitz *et al.*, 1999; Diefenbacher e Turk, 2002), dado pelo sistema de equações :

$$F = [\hat{f}_1^L - \hat{f}_1^V, \dots, \hat{f}_{nc}^L - \hat{f}_{nc}^V, f_{nc0}^S - \hat{f}_{nc}^\alpha] = 0 \quad (4.1)$$

Na presença de uma fase vapor (V) e de uma fase líquida (L) a fugacidade do composto  $i$  é comumente calculada usando as equações 4.2 e 4.3;

$$\hat{f}_i^V = y_i \hat{\phi}_i^V P \quad (i = 1, \dots, nc) \quad (4.2)$$

$$\hat{f}_i^L = x_i \hat{\phi}_i^L P \quad (i = 1, \dots, nc) \quad (4.3)$$

onde  $\hat{\phi}_i^V$  e  $\hat{\phi}_i^L$  que representam os coeficientes de fugacidade das fases líquida e vapor, respectivamente, podem ser calculados através de uma equação de estado.

Na presença de uma fase sólida pura, uma vez que esta não pode ser tratada com uma equação de estado comum, assume-se que a fugacidade do sólido puro ( $f_{nc0}^S$ ) é relacionada a um estado de referência de líquido sub-resfriado ( $f_{nc0}^{LSR}$ ), que depende da temperatura e pressão do sistema, conforme proposto na literatura (Prausnitz *et al.*, 1999; Kikic *et al.*, 1997):

$$\ln\left(\frac{f_{nc0}^S}{f_{nc0}^{LSR}}\right) = \frac{\Delta h_{nc}^{fus}}{RT_{nc}^{fus}} \left(1 - \frac{T_{nc}^{fus}}{T}\right) \quad (4.4)$$

em que  $\Delta h_{nc}^{fus}$  é a entalpia de fusão na temperatura normal de fusão ( $T_{nc}^{fus}$ ).

Considerando o efeito da pressão, a fugacidade do sólido puro é dada por (Prausnitz *et al.*, 1999; Diefenbacher e Turk, 2002):

$$f_{nc0}^S(T, P) = f_{nc0}^{LSR}(T, P) \exp \left[ \int_{P_{nc}^{sat}}^P \frac{V_{nc0}^S - V_{nc0}^{LSR}}{RT} dP + \frac{\Delta h_{nc}^{fus}}{RT_{nc}^{fus}} \left(1 - \frac{T_{nc}^{fus}}{T}\right) \right] \quad (4.5)$$

Se considerarmos que o volume específico do líquido sub-resfriado ( $V_{nc0}^{LSR}$ ) é fracamente dependente da pressão, tem-se:

$$f_{nc0}^S(T, P) = f_{nc0}^{LSR}(T, P) \exp \left\{ \frac{(V_{nc0}^S - V_{nc0}^{LSR})[P - P_{nc}^{sat}(T)]}{RT} + \frac{\Delta h_{nc}^{fus}}{RT_{nc}^{fus}} \left(1 - \frac{T_{nc}^{fus}}{T}\right) \right\} \quad (4.6)$$

onde a fugacidade do líquido sub-resfriado ( $f_{nc0}^{LSR}$ ) pode ser calculada utilizando uma equação de estado tradicional.  $V_{nc0}^S$  é o volume molar do componente sólido puro calculado pela equação de Racket (Reid *et al.*, 1988).  $V_{nc0}^{LSR}$  é o volume molar do líquido sub-resfriado e pode ser obtido através de tabelas ou calculado através de equações de estado (Corazza *et al.*, 2004).  $P_{nc}^{sat}$  é a

pressão de saturação (sublimação) do soluto calculada pela equação de Wagner (Reid *et al.*, 1988).

Para cálculos de equilíbrio de fases, a resolução das equações de fugacidade é feita com a restrição do balanço de massa em cada fase, e do balanço de massa global por componente, ou seja,

$$\sum_{i=1}^{nc} x_i^{\alpha} = 1 \quad (4.7)$$

$$\sum_{\alpha=1}^{nf} x_i^{\alpha} N^{\alpha} = n_i \quad (4.8)$$

onde  $x_i^{\alpha}$  representa a fração molar do composto  $i$  na fase  $\alpha$ ,  $N^{\alpha}$  representa o número de moles da fase  $\alpha$  e  $n_i$  representa o número de moles do componente  $i$  na mistura.

Neste trabalho as curvas de equilíbrio fluido-fluido (pontos de bolha e orvalho) foram calculadas resolvendo a equação (4.1) na forma:

$$\hat{f}_k^{\alpha} - \hat{f}_k^{\beta} = 0 \quad (k = 1, \dots, nc)$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  representam as fases fluidas em equilíbrio. As fugacidades em ambas as fases foram calculadas usando a equação de estado cúbica de Peng-Robinson (PR) com regra de mistura quadrática de van der Waals a dois parâmetros independentes da temperatura ( $k_{ij}$  e  $l_{ij}$ ) (vdW2).

As curvas de equilíbrio sólido-fluido (SF) foram calculadas resolvendo a equação (4.1) na forma:

$$\hat{f}_{nc}^S - \hat{f}_{nc}^{\alpha} = 0$$

onde  $nc$  representa o composto que se apresenta na forma sólida. No cálculo é especificada a composição e a pressão e calculada a temperatura da transição SF. A fugacidade da fase sólida é calculada pela Equação (4.6).

## 4.2. EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON

A equação de Peng-Robinson (Peng e Robinson, 1976) é uma equação de estado do tipo van der Waals (cúbica em volume). Por ser um modelo simples e eficiente na correlação de dados experimentais, seu uso é bastante comum na representação de equilíbrio de fases em altas pressões.

As equações de estado cúbicas do tipo van der Waals são geralmente representadas da seguinte forma (Reid *et al.*, 1988):

$$P - \frac{RT}{v - b} + \frac{a}{v^2 + uvb + qb^2} = 0 \quad (4.9)$$

Através da escolha de  $u$  e  $q$  obtêm-se diferentes equações. Ao fixar  $u=2$  e  $q=-1$  obtemos a equação de Peng-Robinson (1976):

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{[v(v + b) + b(v - b)]} \quad (4.10)$$

onde  $P$  e  $T$  são respectivamente a pressão e a temperatura absolutas do sistema e  $v$  é o volume molar. Considerando uma mistura multicomponente, os coeficientes  $a$  e  $b$  da equação (4.10) podem ser calculados utilizando regras de misturas quadráticas de van der Waals a dois parâmetros independentes da temperatura (vdW2):

$$a = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j a_{ij} \quad (4.11)$$

$$b = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j b_{ij} \quad (4.12)$$

Na Equação (4.11) o parâmetro  $a_{ij}$  é conhecido como parâmetro atrativo e representa a atração existente entre as moléculas dos componentes  $i$  e  $j$ , já o parâmetro repulsivo  $b_{ij}$  presente na Equação (4.12) representa a repulsão que existe entre as moléculas dos componentes  $i$  e  $j$ .

Os parâmetros  $a_{ij}$  e  $b_{ij}$  são obtidos através de regras de combinação, as mais comumente utilizadas são:



$$a_{ij} = (a_{ii}a_{jj})^{0,5}(1 - k_{ij}) \quad (4.13)$$

$$b_{ij} = 0,5(b_{ii} + b_{jj})(1 - l_{ij}) \quad (4.14)$$

onde  $k_{ij}$  e  $l_{ij}$  são os parâmetros de interação binária entre os componentes da mistura. O parâmetro  $k_{ij}$  está associado à energia atrativa das moléculas da mistura enquanto  $l_{ij}$  está relacionado à energia repulsiva das moléculas.

Para a equação de Peng-Robinson os parâmetros  $a_{ii}$  (ou  $a_{jj}$ ) e  $b_{ii}$  (ou  $b_{jj}$ ) são definidos como:

$$a_{ii} = \frac{0,45724R^2T_{c_i}^2}{P_{c_i}} \left[ 1 + (0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2)(1 - Tr_i^{0,5}) \right]^2 \quad (4.15)$$

$$b_{ii} = 0,07779 \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}} \quad (4.16)$$

onde  $T_{c_i}$  e  $P_{c_i}$  são a temperatura e pressão críticas do componente  $i$ ,  $\omega_i$  é o fator acêntrico do componente  $i$  e  $Tr_i$  é a temperatura reduzida de  $i$  dada por  $Tr_i = \frac{T}{T_{c_i}}$ , na qual  $T$  é a temperatura absoluta do sistema.

### 4.3. RESULTADOS DA MODELAGEM TERMODINÂMICA

A modelagem termodinâmica dos sistemas binários e ternários envolvendo o CO<sub>2</sub> o metanol e o ácido láurico foi realizada empregando as estratégias de cálculo apresentadas nas seções 4.1 e 4.2.

#### 4.3.1. Estimação dos Parâmetros de Interação Binária

O uso de equações de estado cúbicas para o cálculo do equilíbrio de fases de misturas exige o conhecimento das propriedades críticas e do fator acêntrico das substâncias puras. Para algumas substâncias, a obtenção experimental dessas propriedades é dificultada devido à degradação das mesmas em temperaturas inferiores às suas temperaturas críticas, esse é o caso dos ácidos graxos de alto peso molecular, como o ácido láurico.

Uma forma de contornar tal problema é utilizar métodos preditivos para a obtenção dessas propriedades. Araújo e Meireles (2000) avaliaram o desempenho de vários modelos desse tipo para a predição da temperatura e pressão críticas e fator acêntrico de ácidos graxos. Os resultados obtidos mostraram que para as propriedades críticas o melhor desempenho foi conseguido pelo método de Constantinou e Gani (1994), já para o fator acêntrico o método indireto de Tu (1994) apresentou melhores resultados. Neste trabalho, as propriedades críticas e o fator acêntrico do ácido láurico foram obtidos de Costa *et al.* (2007). As propriedades para o CO<sub>2</sub> e metanol foram obtidos da literatura (Reid *et al.*, 1988).

Para a modelagem do equilíbrio sólido-fluido (SF) do sistema CO<sub>2</sub>+ácido láurico, além das propriedades já mencionadas, é necessário o conhecimento da temperatura e entalpia de fusão do ácido láurico, essas propriedades também foram obtidas de Costa *et al.* (2007). As propriedades referidas, para todos os compostos puros estudados nesse trabalho, são apresentadas na tabela 4.1.

**Tabela 4.1** – Propriedades dos compostos puros empregados nesse trabalho.

	P <sub>c</sub> [bar]	T <sub>c</sub> [K]	ω	PM [g mol <sup>-1</sup> ]	T <sup>fus</sup> [K]	Δh <sup>fus</sup> [kJ mol <sup>-1</sup> ]
CO <sub>2</sub>	73,83	304,21	0,2236	44,01	-	-
Metanol	80,90	512,60	0,5560	32,04	-	-
Ácido Láurico	18,68	743,43	0,8799	200,32	316,98	36,65

Neste trabalho, três pares de parâmetros de interação binária foram estimados, um par para o sistema CO<sub>2</sub>+ metanol ( $k_{12}$  e  $l_{12}$ ), outro para o sistema CO<sub>2</sub>+ácido láurico ( $k_{13}$  e  $l_{13}$ ) e um terceiro para o sistema metanol+ácido láurico ( $k_{23}$  e  $l_{23}$ ).

Em cada caso os parâmetros foram obtidos correlacionando os dados experimentais ao modelo de Peng-Robinson, a fim de minimizar a função objetivo representada pela função de mínimos quadrados ponderados:

$$FO = \sum_{i=1}^{NE} \frac{(y_i^{calc} - y_i^{exp})^2}{\sigma_i^2} \quad (4.17)$$

onde  $i$  denota o experimento,  $NE$  o número de experimentos,  $y_i^{calc}$  e  $y_i^{exp}$  são respectivamente, os valores das variáveis dependentes calculados pelo modelo e medidos experimentalmente no ponto  $i$  e  $\sigma_i^2$  é o desvio padrão da variável dependente no ponto experimental  $i$ . Os dados medidos experimentalmente, assim como os desvios padrões das medidas experimentais foram apresentados no capítulo 3.

Dependendo do tipo de dado experimental as variáveis  $y_i^{calc}$  e  $y_i^{exp}$  podem representar a temperatura ou a pressão, conforme apresentado na tabela 4.2.

**Tabela 4.2** – Variáveis  $y_i^{calc}$  e  $y_i^{exp}$  em função do tipo do ponto experimental.

Tipo de Transição	Variáveis		$(y_i^{calc} - y_i^{exp})$
	Independentes	Dependentes	
LV, LL, FF (PB)	T, x	P, y	$(P_i^{calc} - P_i^{exp})$
LV, LL, FF (PO)	T, y	P, x	$(P_i^{calc} - P_i^{exp})$
SF	P, x ou y	T	$(T_i^{calc} - T_i^{exp})$

Na tabela 4.2,  $T_i$  e  $P_i$  são respectivamente a temperatura e a pressão do sistema no ponto  $i$ , os subscritos *calc* e *exp* representam respectivamente, os valores calculados pelo modelo e os valores experimentais obtidos e  $x$  e  $y$  são as frações molares da fase líquida e da fase vapor, respectivamente.

Por ser um método robusto na localização do mínimo global de uma função objetivo altamente não linear, como é o caso dos modelos termodinâmicos em relação aos parâmetros, o algoritmo “Simulated Annealing” (Press *et al.*, 1992) foi utilizado para a minimização da função objetivo e otimização dos parâmetros  $k_{ij}$  e  $l_{ij}$ .

O ajuste dos dados experimentais pode ser feito de duas formas, por isoterma, ou seja, correlacionando dados isotérmicos para obter os parâmetros para cada temperatura, ou global, no qual se correlacionam todos os dados para obter um único par de parâmetros. O ajuste global, apesar de apresentar maior dificuldade de convergência é mais prático porque elimina a interpolação que seria necessária quando a temperatura de interesse está fora das

isotermas correlacionadas no caso de um ajuste isotérmico. Nesse trabalho os parâmetros de interação binária foram ajustados de forma global.

Os parâmetros de interação entre o CO<sub>2</sub>(1) e o metanol(2),  $k_{12}$  e  $I_{12}$ , foram estimados ajustando-se o modelo aos dados de pressão de ponto de bolha obtidos experimentalmente por Joung *et al.* (2001). Os dados experimentais utilizados no ajuste são apresentados no apêndice A.

Para estimar os parâmetros de interação binária  $k_{13}$  e  $I_{13}$  entre o CO<sub>2</sub>(1) e o ácido láurico(3) ajustou-se o modelo aos dados de pontos de bolha e orvalho dos equilíbrios líquido-líquido, líquido-vapor e fluido-fluido, além dos dados de equilíbrio sólido-fluido. Todos esses dados, já apresentados no Capítulo 3, foram obtidos experimentalmente nesse trabalho. Alguns pontos experimentais não foram correlacionados devido problemas de convergência apresentados pelos mesmos, os dados selecionados para o ajuste dos parâmetros são apresentados no apêndice A.

Os parâmetros de interação binária  $k_{23}$  e  $I_{23}$  entre o metanol(2) e o ácido láurico(3) foram obtidos ajustando-se ao modelo os dados experimentais, apresentados no Capítulo 3, do sistema ternário CO<sub>2</sub>(1) + metanol(2) + ácido láurico(3), mantendo  $k_{12}$ ,  $I_{12}$ ,  $k_{13}$  e  $I_{13}$  nos valores ajustados previamente. Assim como para o ajuste de  $k_{13}$  e  $I_{13}$ , alguns pontos experimentais não puderam ser utilizados no ajuste dos parâmetros devido problemas de convergência. Foram utilizados dados de ponto de bolha e orvalho de equilíbrios líquido-líquido, líquido-vapor e fluido-fluido, dos sistemas ternários com RMA 2:1 e 6:1. Os pontos correlacionados são apresentados no apêndice A.

Na Tabela 4.3 são apresentados os resultados obtidos na estimação dos parâmetros dos sistemas estudados. Nessa tabela, além dos valores ajustados de  $k_{ij}$  e  $I_{ij}$ , são apresentados o número de pontos correlacionados (NP) e os valores da função objetivo (FO) e do erro absoluto médio (Erro abs.), definido com a média aritmética dos valores absolutos de  $(y_i^{calc} - y_i^{exp})$ , obtidos ao final de cada ajuste.

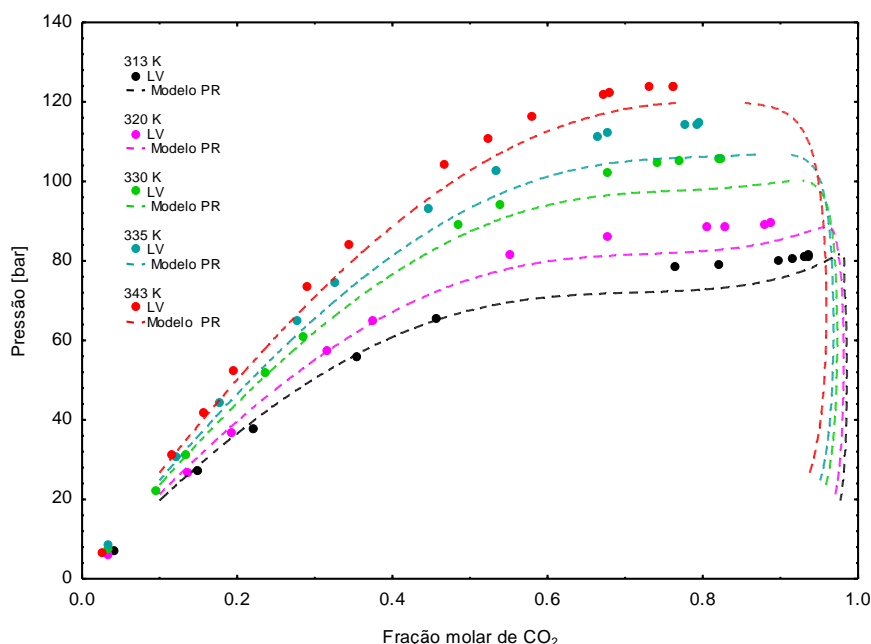
**Tabela 4.3** – Parâmetros de interação binária estimados.

Sistema Binário	$k_{ij}$	$l_{ij}$	NP	Erro abs.	FO
CO <sub>2</sub> (1) + Metanol(2)	0,066729	-0,001013	61	3,93	414,38
CO <sub>2</sub> (1) + Ácido láurico(3)	0,071737	0,005835	29	4,38	893,74
Metanol(2) + Ácido láurico(3)	-0,020090	0,045001	42	7,57	3517,94

A seguir, são apresentados os resultados da modelagem termodinâmica realizada com os parâmetros de interação binária obtidos nesta seção.

#### 4.3.2. Sistema CO<sub>2</sub>(1) + Metanol(2)

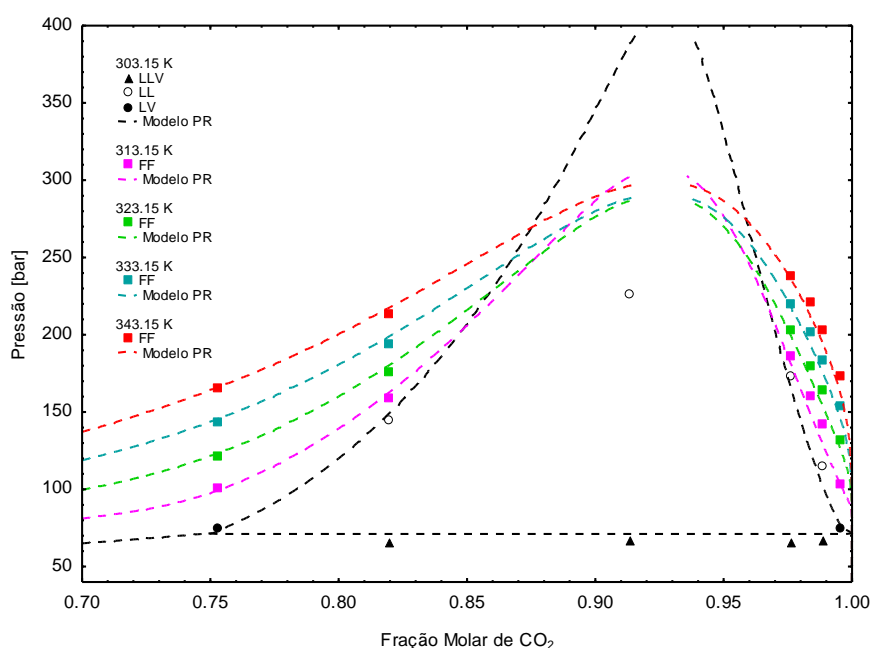
Na Figura 4.1 é apresentada a projeção no plano P-x-y do sistema binário CO<sub>2</sub>(1) + metanol(2). Os pontos representam as medidas experimentais, obtidas por Joung *et al.* (2001), enquanto as linhas tracejadas representam o modelo de Peng-Robinson com os parâmetros binários ajustados nesse trabalho. Observa-se que o modelo descreveu de forma adequada os dados experimentais.



**Figura 4.1** – Diagrama P-x-y do sistema CO<sub>2</sub>(1) + metanol(2). Dados experimentais obtidos por Joung *et al.* (2001) e modelagem termodinâmica utilizando a equação PR.

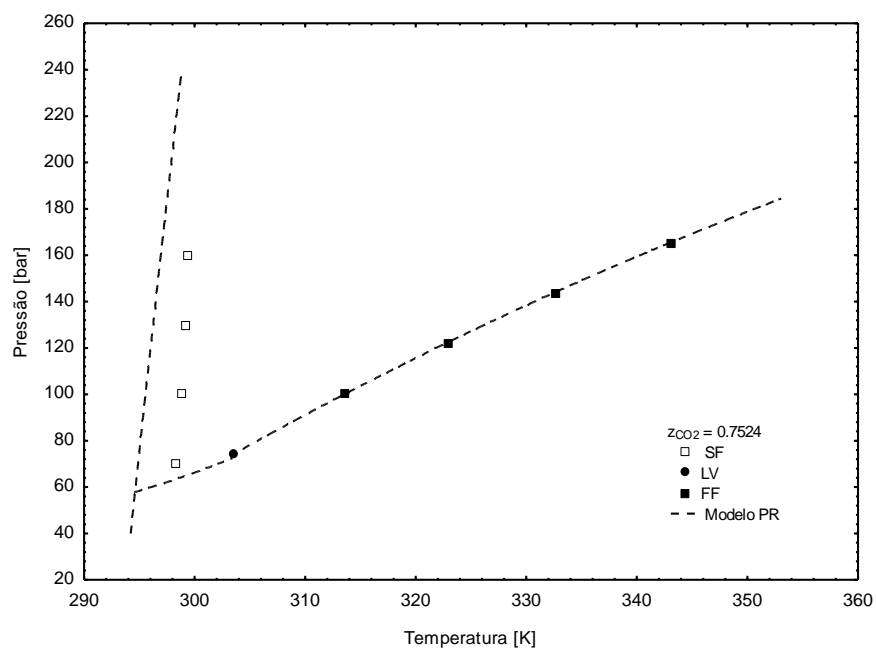
### 4.3.3. Sistema CO<sub>2</sub>(1) + Ácido Láurico(3)

A Figura 4.2 apresenta a projeção no plano P-x-y das isotermas estudadas para o sistema CO<sub>2</sub>(1) + ácido láurico(3). Os pontos representam os dados obtidos experimentalmente e as linhas tracejadas representam a equação de Peng-Robinson. Pode ser observado que o modelo apresentou uma ótima descrição do comportamento experimental, mostrando uma discrepância expressiva em apenas um ponto,  $z_1=0,9129$ , na isoterma de 303,15 K, que refere-se a região próxima ao ponto crítico da mistura nesta isoterma.

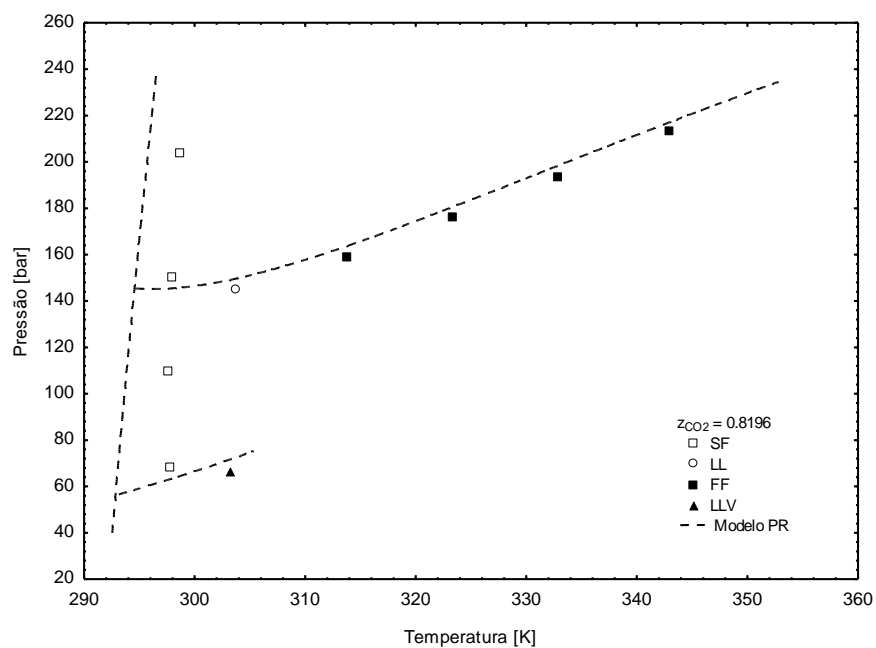


**Figura 4.2** – Diagrama P-x-y do sistema CO<sub>2</sub>(1) + ácido láurico(3). Dados experimentais e modelagem utilizando a equação PR.

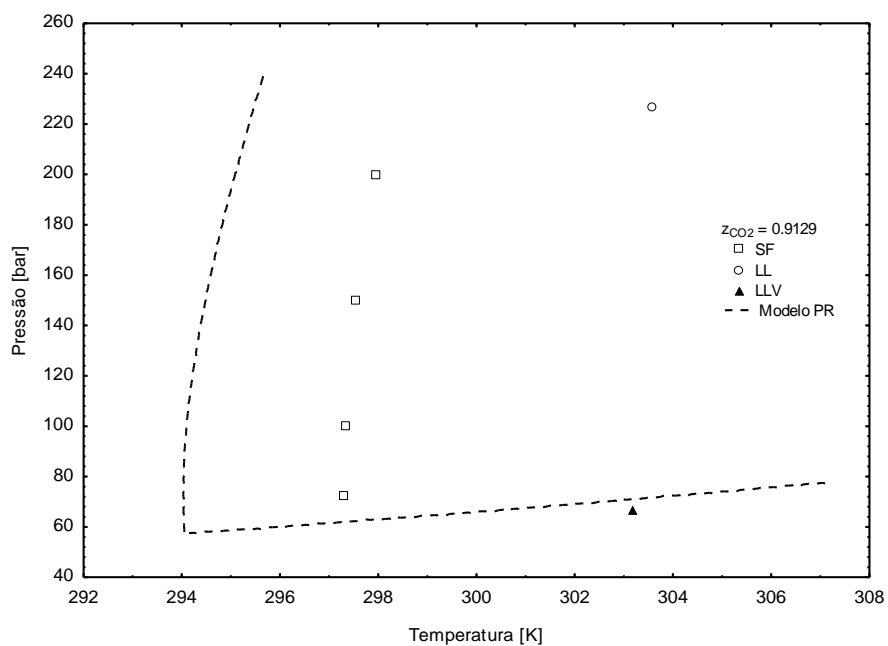
As Figuras 4.3 a 4.8 apresentam as projeções P-T do sistema CO<sub>2</sub>(1) + ácido láurico(3) para várias composições globais. Como pode ser observado o modelo de Peng-Robinson juntamente com a equação de fugacidade para sólidos representaram de forma adequada as transições SF com exceção das isopletras  $z_1= 0,9129$  e  $z_1=0,9955$ . Para os equilíbrios LL, LV, LLV e FF os dados experimentais foram bem correlacionados pela equação de Peng-Robinson, exceto para a isopleta  $z_1=0,9129$  na qual o modelo não foi capaz de prever as transições LL e FF, devido à proximidade do ponto crítico.



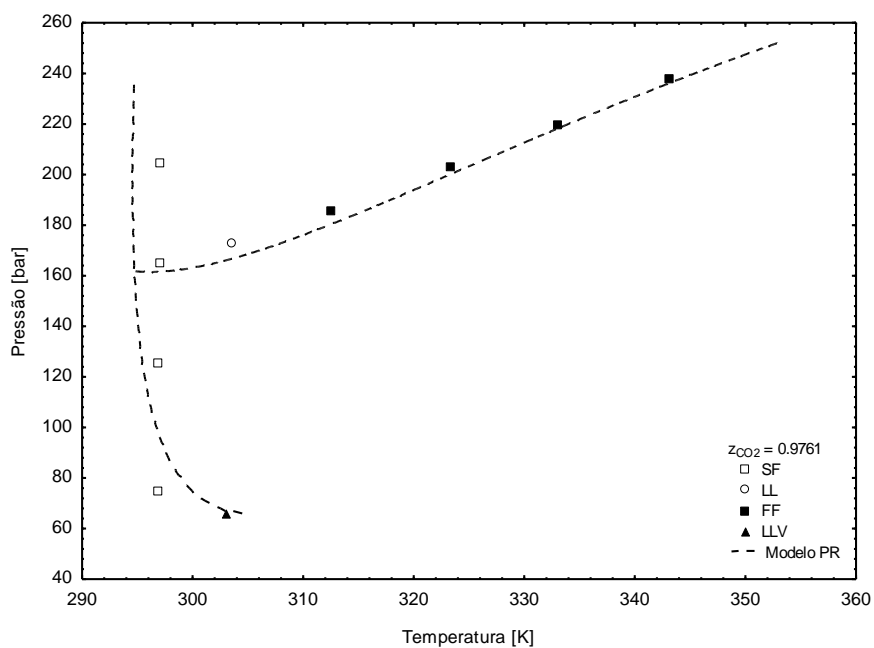
**Figura 4.3** – Diagrama P-T do sistema  $\text{CO}_2(1)$  + ácido láurico(3) para composição molar de  $\text{CO}_2$   $z_1 = 0,7524$ . Dados experimentais e modelagem utilizando a equação PR.



**Figura 4.4** – Diagrama P-T do sistema  $\text{CO}_2(1)$  + ácido láurico(3) para composição molar de  $\text{CO}_2$   $z_1 = 0,8196$ . Dados experimentais e modelagem utilizando a equação PR.

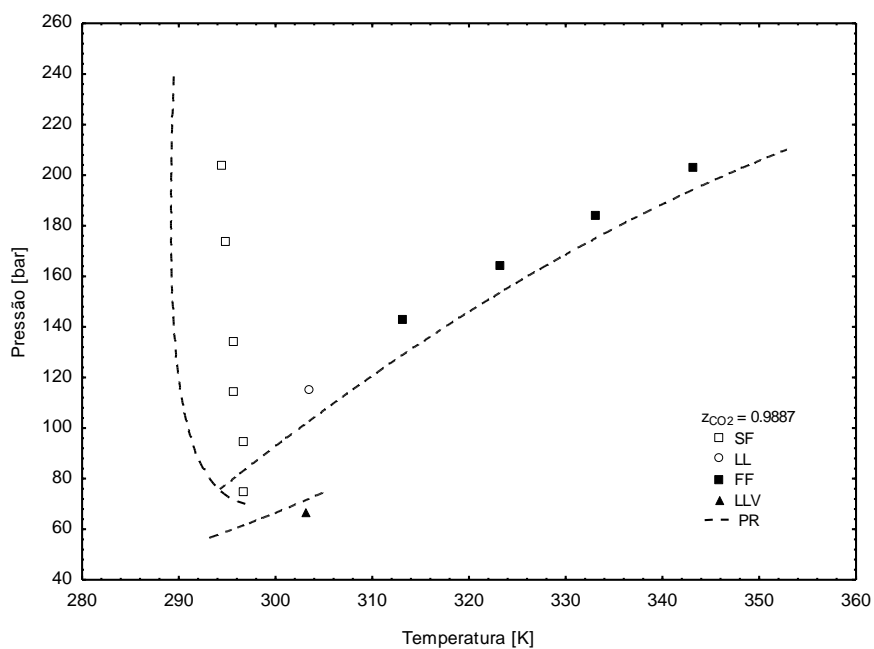


**Figura 4.5** – Diagrama P-T do sistema  $\text{CO}_2(1) + \text{ácido láurico}(3)$  para composição molar de  $\text{CO}_2$   $z_1 = 0,9129$ . Dados experimentais e modelagem utilizando a equação PR.

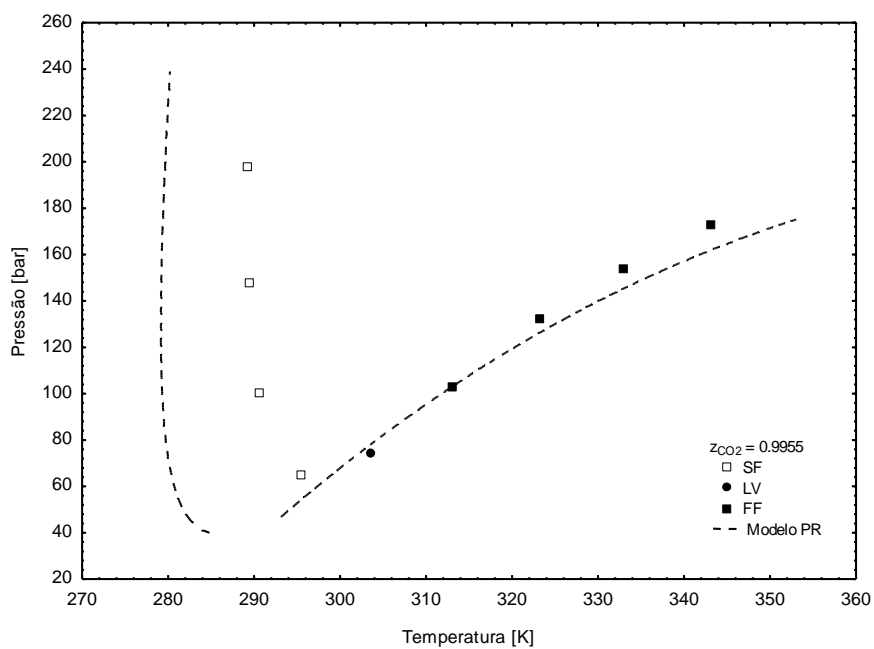


**Figura 4.6** – Diagrama P-T do sistema  $\text{CO}_2(1) + \text{ácido láurico}(3)$  para composição molar de  $\text{CO}_2$   $z_1 = 0,9761$ . Dados experimentais e modelagem utilizando a equação PR.





**Figura 4.7** – Diagrama P-T do sistema  $\text{CO}_2(1)$  + ácido láurico(3) para composição molar de  $\text{CO}_2$   $z_1 = 0,9887$ . Dados experimentais e modelagem utilizando a equação PR.



**Figura 4.8** – Diagrama P-T do sistema  $\text{CO}_2(1)$  + ácido láurico(3) para composição molar de  $\text{CO}_2$   $z_1 = 0,9955$ . Dados experimentais e modelagem utilizando a equação PR.

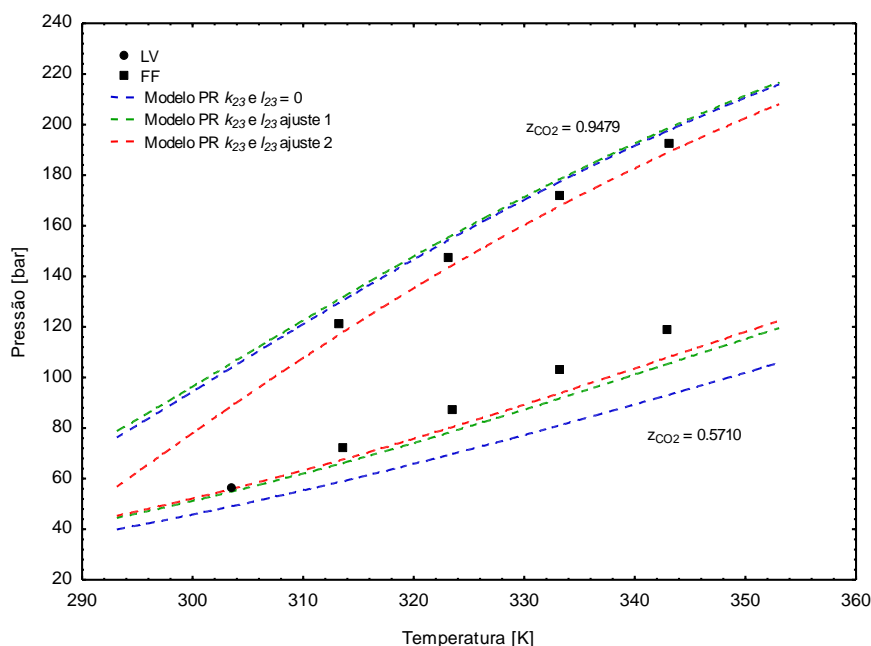
O modelo de Peng-Robinson junto com a equação de fugacidade para sólidos representou adequadamente o comportamento de fases observado experimentalmente para o sistema binário  $\text{CO}_2(1)$  + ácido láurico(3), tanto para

as transições entre fases fluidas quanto para as transições SF. Apresentando maiores discrepâncias em apenas duas composições  $z_1=0,9129$  e  $z_1=0,9955$  (para a última, apenas em relação às transições SF).

#### **4.3.4. Sistema CO<sub>2</sub>(1) + Metanol(2) + Ácido Láurico(3) – RMA 2:1**

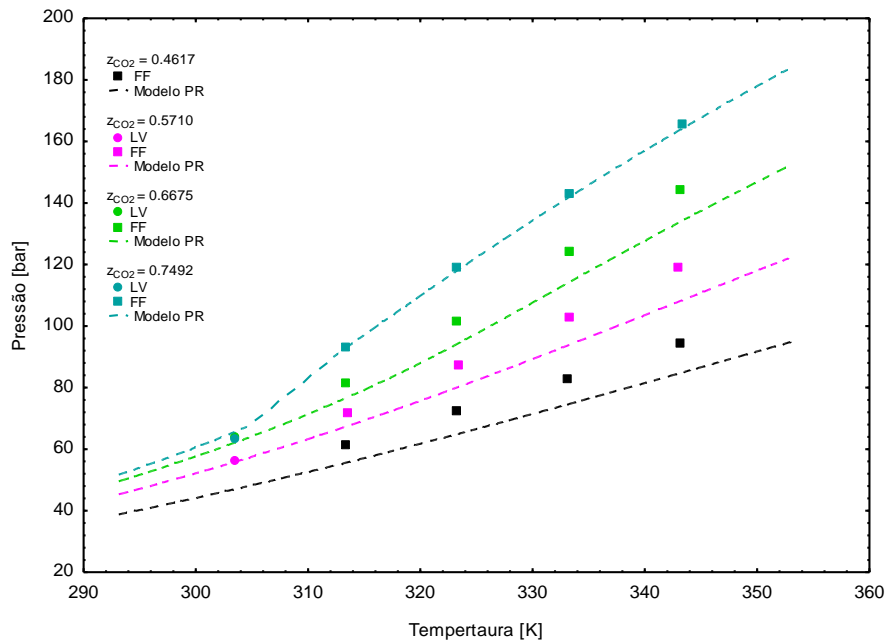
Os dados experimentais do sistema CO<sub>2</sub> + metanol + ácido láurico RMA 2:1 foram correlacionado de três formas. Inicialmente o comportamento foi descrito utilizando apenas os parâmetros binários dos sistemas CO<sub>2</sub>(1) + metanol(2) e CO<sub>2</sub>(1) + ácido láurico(3), mantendo os parâmetros do sistema metanol(2) + ácido láurico(3) iguais a zero. Como os resultados apresentados por essa modelagem não foram satisfatórios, optou-se por ajustar também os parâmetros de interação entre o metanol e o ácido láurico,  $k_{23}$  e  $l_{23}$ , correlacionando os dados experimentais do sistema ternário CO<sub>2</sub>(1) + metanol(2) + ácido láurico(3). Esse ajuste foi realizado de duas maneiras, primeiramente utilizando somente os dados do sistema ternário com RMA 2:1 (ajuste 1) e depois utilizando os dados dos sistemas com RMA 2:1 e 6:1 juntos (ajuste 2).

Na Figura 4.9 é apresentado um diagrama P-T do sistema CO<sub>2</sub>(1) + metanol(2) + ácido láurico(3) para  $z_1=0,5710$  e  $z_1=0,9479$ , comparando os três tipos de abordagem. Pode-se observar que a modelagem feita com o ajuste 2 apresentou melhor desempenho na descrição dos dados experimentais. Os resultados da modelagem termodinâmica apresentados a diante referem-se ao ajuste 2. Os valores dos parâmetros binários calculados para esse ajuste foram apresentados na Tabela 4.3.

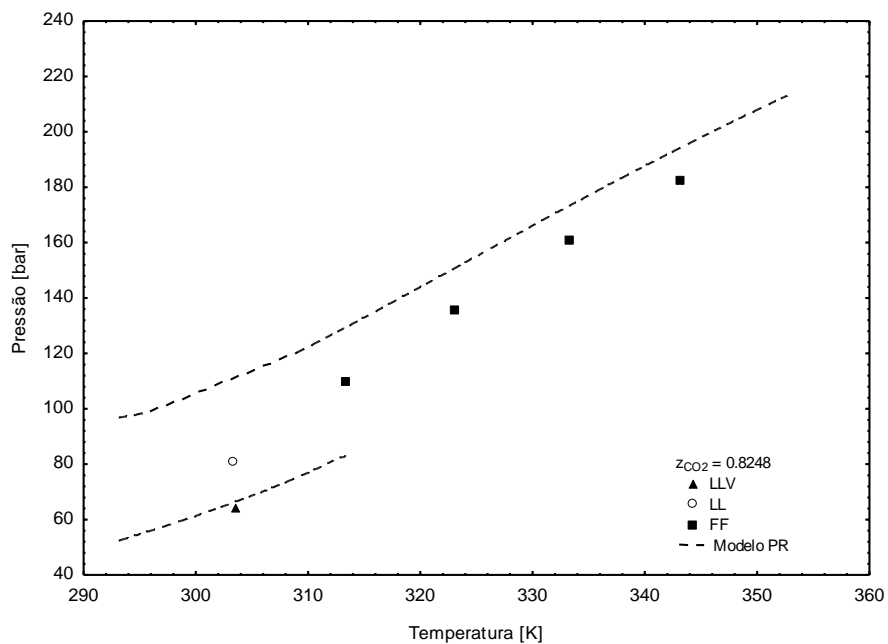


**Figura 4.9** – Diagrama P-T do sistema  $\text{CO}_2(1) + \text{metanol}(2) + \text{ácido láurico}(3)$  RMA 2:1 para as composições  $z_1=0,5710$  e  $z_1=0,9479$ . Comparativo entre os ajustes realizados.

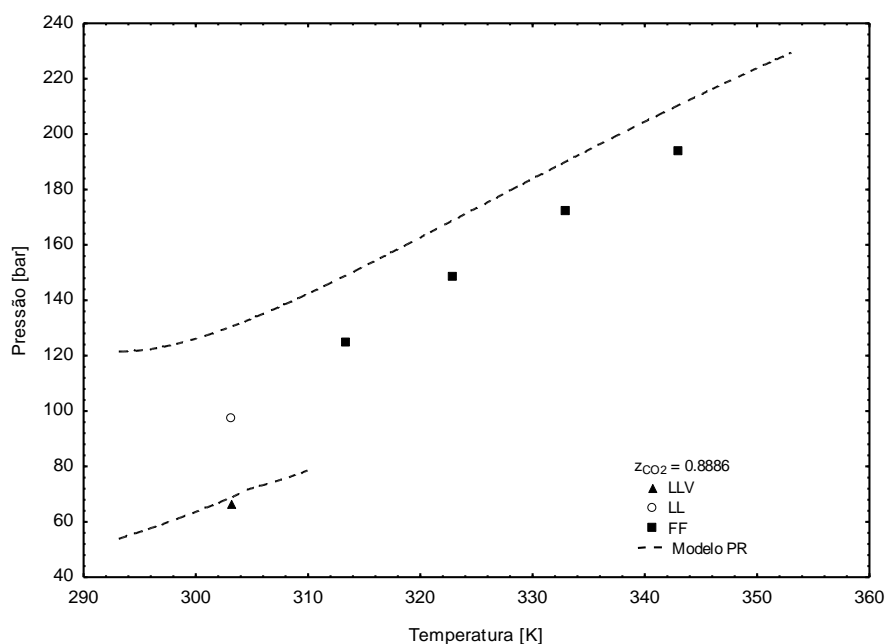
As Figuras 4.10 a 4.14 apresentam as projeções no plano P-T do sistema  $\text{CO}_2(1) + \text{metanol}(2) + \text{ácido láurico}(3)$  RMA 2:1. São apresentadas as medidas experimentais (pontos) juntamente com a modelagem termodinâmica (linhas tracejadas) realizada com a equação de Peng-Robinson utilizando os parâmetros exibidos na Tabela 4.3. Analisando essas projeções pode-se comprovar que o modelo descreve de forma adequada o comportamento de fases observado experimentalmente. As isopletras que exibiram equilíbrios LLV foram apresentadas em diagramas separados para facilitar a visualização.



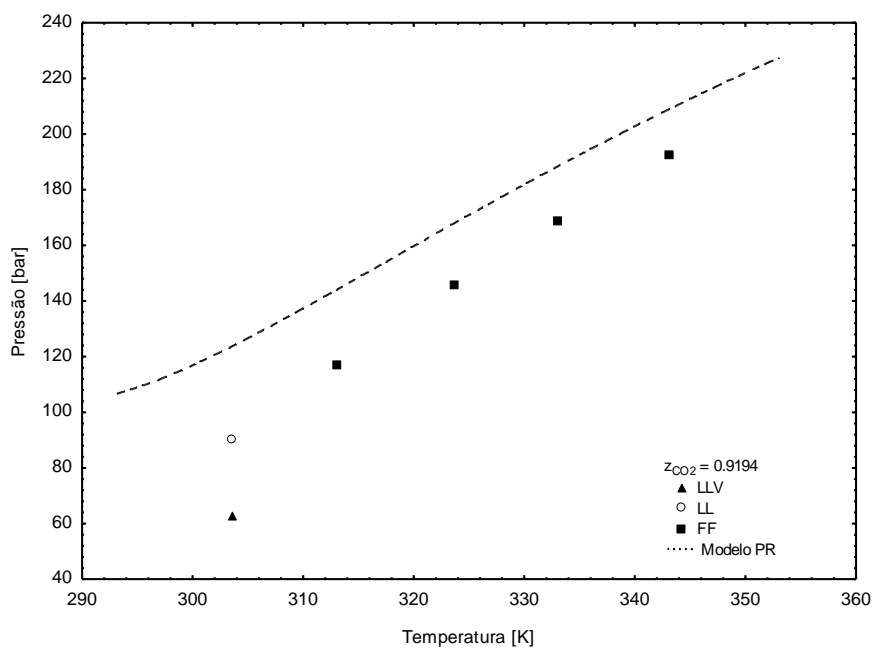
**Figura 4.10** – Diagrama P-T do sistema  $\text{CO}_2(1) + \text{metanol}(2) + \text{ácido láurico}(3)$  RMA 2:1 para as composições  $z_1=0,4617$ ,  $z_1=0,5710$ ,  $z_1=0,6675$  e  $z_1=0,7492$ . Dados experimentais e modelagem utilizando a equação de PR.



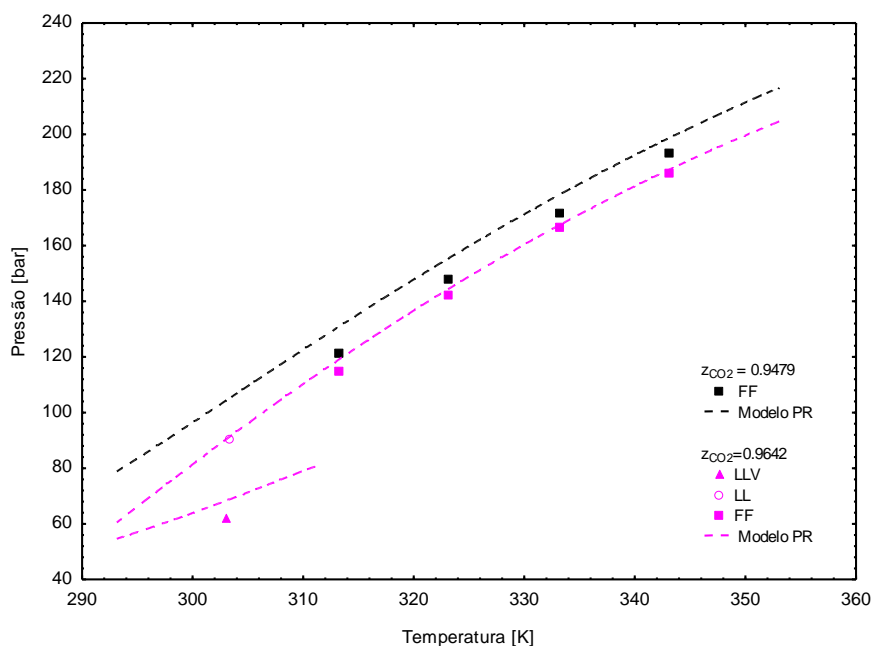
**Figura 4.11** – Diagrama P-T do sistema  $\text{CO}_2(1) + \text{metanol}(2) + \text{ácido láurico}(3)$  RMA 2:1 para a composição  $z_1=0,8248$ . Dados experimentais e modelagem utilizando a equação de PR.



**Figura 4.12** – Diagrama P-T do sistema  $\text{CO}_2(1) + \text{metanol}(2) + \text{ácido láurico}(3)$  RMA 2:1 para a composição  $z_1=0.8886$ . Dados experimentais e modelagem utilizando a equação de PR.



**Figura 4.13** – Diagrama P-T do sistema  $\text{CO}_2(1) + \text{metanol}(2) + \text{ácido láurico}(3)$  RMA 2:1 para a composição  $z_1=0.9194$ . Dados experimentais e modelagem utilizando a equação de PR.



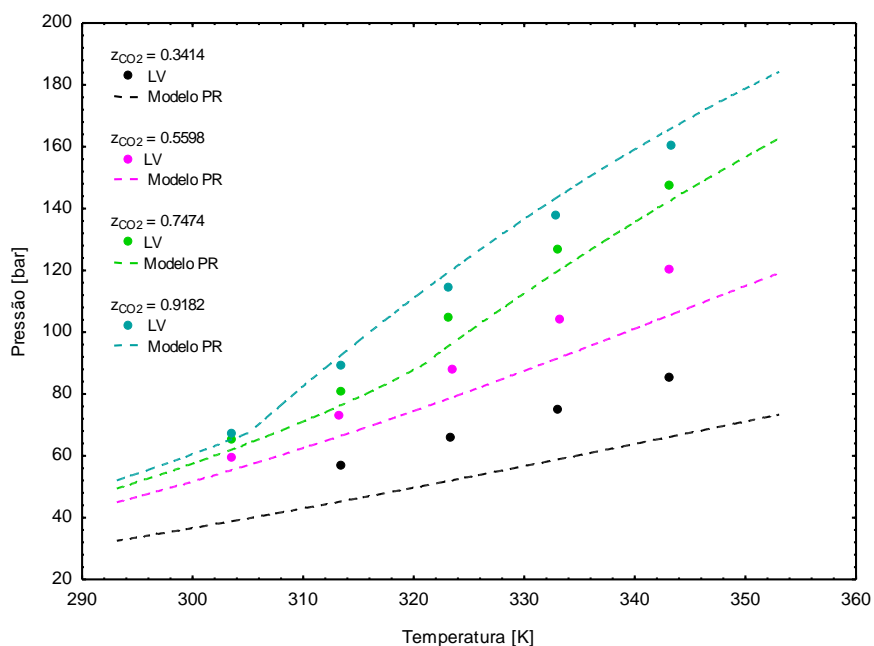
**Figura 4.14** – Diagrama P-T do sistema  $\text{CO}_2(1)$  + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 2:1 para as composições  $z_1=0,9479$  e  $z_1=0,9642$ . Dados experimentais e modelagem utilizando a equação de PR.

De uma forma geral, os dados experimentais do sistema ternário  $\text{CO}_2(1)$  + Metanol(2) + Ácido Láurico(3) RMA 2:1 foram bem correlacionados pelo modelo de Peng-Robinson, as discrepâncias foram relativamente pequenas se intensificando apenas nas regiões próximas aos pontos críticos de misturas.

#### 4.3.5. Sistema $\text{CO}_2(1)$ + Metanol(2) + Ácido Láurico(3) – RMA 6:1

O comportamento de fases do sistema  $\text{CO}_2(1)$  + metanol(2) + ácido láurico(3) RMA 6:1 foi predito utilizando o ajuste 2, discutido na seção 4.3.4, os valores dos parâmetros utilizados na modelagem foram apresentados na Tabela 4.3.

A figura 4.17 apresenta a projeção no plano P-T dos dados experimentais (pontos) juntamente com a modelagem termodinâmica realizada (linha tracejada) para todas as isopletras estudadas deste sistema. Pode-se observar, que o comportamento experimental foi descrito adequadamente pela equação de Peng-Robinson e que o desempenho do modelo é mais satisfatório em concentrações mais elevadas de  $\text{CO}_2$ .



**Figura 4.15** – Diagrama P-T do sistema  $\text{CO}_2(1) + \text{metanol}(2) + \text{ácido láurico}(3)$  RMA 6:1 para as composições  $z_1=0,3414$ ,  $z_1=0,5598$ ,  $z_1=0,7474$  e  $z_1=0,9182$ . Dados experimentais e modelagem utilizando a equação de PR.

De maneira geral para todos os sistemas investigados, a equação de Peng-Robinson utilizando dois parâmetros ( $k_{ij}$  e  $l_{ij}$ ) ajustados globalmente, foi capaz de correlacionar, de forma qualitativa, os dados experimentais de equilíbrio de fases obtidos.

## **5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES**

### **5.1. CONCLUSÕES**

Neste trabalho empregou-se o método estático sintético para a obtenção de dados experimentais de equilíbrio de fases do sistema binário  $\text{CO}_2$  + ácido láurico e do sistema ternário  $\text{CO}_2$  + metanol + ácido láurico. As medidas experimentais foram realizadas numa faixa de temperatura de 303 a 343 K, cobrindo uma grande faixa de composições da mistura, as pressões de transição medidas ficaram entre 57 e 238 bar. Verificou-se nos sistemas investigados um comportamento de fases complexo com a presença de diferentes tipos de equilíbrios: líquido-vapor, líquido-líquido, líquido-líquido-vapor, fluido-fluido e sólido-fluido.

Os resultados mostram que as pressões de transição do sistema binário envolvendo o dióxido de carbono e o ácido láurico são relativamente altas. A adição do co-solvente metanol numa proporção de 2:1 molar em relação ao ácido láurico faz com que as pressões sejam reduzidas consideravelmente. O aumento na proporção de metanol para 6:1 molar em relação ao ácido láurico reduz ainda mais as pressões de transição.

A modelagem termodinâmica dos dados experimentais foi realizada empregando a equação de Peng-Robinson com regra de mistura quadrática de van der Waals a dois parâmetros independentes da temperatura (vdW2) juntamente com o modelo de fugacidade de sólido proposto por Prausnitz *et al.* (1999). Os resultados mostram que o modelo empregado foi capaz de prever adequadamente o comportamento de fases observado experimentalmente, mostrando discrepâncias mais acentuadas nas regiões próximas aos pontos críticos de mistura.

### **5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, algumas propostas para trabalhos futuros podem ser sugeridas:



- Estudar o comportamento de fases dos sistemas avaliados neste trabalho em isotermas mais elevadas, devido à temperatura de condução da reação de esterificação empregando catálise heterogênea.
- Avaliar o desempenho na descrição do comportamento de fases de outros modelos termodinâmicos que levem em conta a diferença de polaridade e o caráter associativo existente entre os compostos estudados;
- Estudar o comportamento de fases dos sistemas envolvendo o dióxido de carbono, triglicerídeos e metanol que são de interesse para a reação de transesterificação;
- Estudar o comportamento de fases de sistemas envolvendo o CO<sub>2</sub> e os produtos da trans(esterificação), biodiesel, metanol, glicerol e água;
- Conduzir a reação de esterificação metílica do ácido láurico catalisada por laurato de zinco em meio pressurizado por CO<sub>2</sub> para avaliar o rendimento da reação;
- Realizar um estudo similar ao deste trabalho utilizando um solvente diferente, como o propano por exemplo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Araújo, M. E., Meireles, M. A. A., Improving phase equilibrium calculation with the Peng-Robinson EOS for fats and oils related compounds / supercritical CO<sub>2</sub> systems. *Fluid Phase Equilibria*, 2000, 169, 49-64.
- Angus, S., Armstrong, B., de Reuck, K. M., Carbon dioxide – international tables of fluid state. 1976, IUPAC Project Control, Imperial College, London.
- Anitescu, G., Deshpande, A., Tavlarides, L. L., Integrated technology for supercritical biodiesel production and power cogeneration. *Energy & Fuels*, 2008, 22, 1391–1399.
- Ashour, I., Hamman, H., Equilibrium solubility of pure mono-, di-, and trilaurin in supercritical carbon dioxide. Experimental measurements and model prediction. *The Journal of Supercritical Fluids*, 1993, 6, 3-8.
- Balat, M., Balat, H., A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel. *Energy Conversion and Management*, 2008, 49, 2727-2741.
- Bamberger T., Erickson J. C., Cooney C. L., Kumar S. K., Measurement and model prediction of solubilities of pure fatty acids, pure triglycerides and mixtures of triglycerides in supercritical carbon dioxide. *Journal of Chemical Engineering Data*, 1988, 33, 327-333.
- Bertoldi, C., da Silva, C., Bernardon, J. P., Corazza, M. L., Cardoso Filho, L., Oliveira, J. V., Corazza, F. C., Continuous production of biodiesel from soybean oil in supercritical ethanol and carbon dioxide as cosolvent. *Energy & Fuels*, 2009, 23, 5165-5172.
- Bharath, R., Yamane, S., Inomata, H., Adschiri, T., Arai, K., Phase equilibria of supercritical CO<sub>2</sub>-fatty oil component binary systems. *Fluid Phase Equilibria*, 1993, 83, 183-192.
- Borch-Jensen, C., Møllerup, J., Phase equilibria of carbon dioxide and tricaprylin. *The Journal of Supercritical Fluids*, 1997, 10, 87-93.

Brandt, L., Elizalde-Solis, O., Galicia-Luna, L. A., Gmehling, J., Solubility and density measurements of palmitic acid in supercritical carbon dioxide + alcohol mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 2010, 289, 72-79.

Brennecke, J. F., Chateauneuf, J. E., Homogeneous organic reactions as mechanistic probes in supercritical fluids. *Chem. Rev.*, 1998, 99, 433-452

Cao, W. L., Han, H. W., Zhang, J. C., Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. *Fuel*, 2005, 84, 347-351.

Chrisochou, A., Schaber, K., Design of a supercritical fluid extraction process for separating mixtures incurred in enzyme-catalyzed reactions. *Chemical Engineering and Processing*, 1996, 35, 271-282.

Coniglio, L., Knudsen, K., Gani, R., Model prediction of supercritical fluid-liquid equilibria for carbon dioxide and fish oil related compounds. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995, 34, 2473-2484.

Constantinou, L., Gani, R., New group contribution method for estimating properties of pure compounds. *AIChE*, 1994, 40, 1697-1710.

Costa, M. C., Krähenbühl, M. A., Meirelles, A. J. A., Daridon, J. L., Pauly, J., Coutinho, J. A. P., High pressures solid-liquid equilibria of fatty acids. *Fluid Phase Equilibria*, 2007, 253, 118-123.

Corazza, M. L., Um estudo sobre equilíbrio de fases sólido-líquido-vapor em altas pressões. Tese de Doutorado (Doutor em Engenharia Química) – Programa de Engenharia Química PEQ – Universidade Estadual de Maringá (UEM), 2004, Maringá – PR.

Corazza, M. L., Cardozo, L., Oliveira, J. V., Dariva, C., A robust strategy for SLV equilibrium calculations at high pressures. *Fluid Phase Equilibria*, 2004, 221, 113-126.

Cordeiro, C. S., Compostos lamelares como catalisadores heterogêneos em reações de trans(esterificação) (m)etílica. Tese de Doutorado (Doutor em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal do Paraná (UFPR), 2008, Curitiba-PR.

Dariva, C., Equilíbrio de Fases a Altas Pressões em Sistemas com Polipropilenos. Dados Experimentais e Modelagem SAFT. Tese de Doutorado (Doutor em Ciências em Engenharia Química) – Programa de Engenharia Química PEQ – Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ), 2000, Rio de Janeiro- RJ.

Demirbas, A., Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. *Energy Conversion and Management*, 2002, 43, 2349-2356.

Demirbas, A., Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide. *Energy Conversion and Management*, 2007, 48, 937-941.

Diefenbacher, A., Türk, M., Phase equilibria of organic solid solutes and supercritical fluids with respect to the RESS process. *Supercritical Fluids*, 2002, 22, 175-184.

Dohrn, R., Brunner, G., High pressure fluid phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1988-1993). *Fluid Phase Equilibria*, 1995, 106, 213-282.

Fahlman, B. D., Expanded applications are making SCFs the green solvent of the 21<sup>st</sup> century. *Today's Chemist*, 2002, 11 (2), 81-82.

Faria, W. L. S.; Carvalho, L. M.; Monteiro Junior, N.; Vieira, E. C. Constantino, A. M.; Silva, C. M.; Aranda, D. A. G. Esterificação de ácido graxo para produção de biodiesel. *12º Congresso Brasileiro de Catálise*, 2003, Angra dos Reis, Rio de Janeiro.

Favareto, R., Cabral, V. F., Corazza, M. L., Cardoso Filho, L., Vapor-liquid and solid-fluid equilibrium for progesterone plus CO<sub>2</sub>, progesterone plus propane, and progesterone plus n-butane systems at elevated pressures. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2008, 45, 161-170.

Fornari, R. E., Alessi, P., Kikic, I., High pressure fluid phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1978-1987). *Fluid Phase Equilibria*, 1990, 57, 1-33.

Freedman, B., Butterfield, R.O., Pryde, E.H., Transesterification kinetics of soybean oil. *JAOCS*, 1986, 63, 1375 - 1380.

Garlapati, C. H., Madras, G., Solubilities of hexadecanoic and octadecanoic acids in supercritical CO<sub>2</sub> with and without cosolvents *J. Chem. Eng. Data*, 2008, 53, 2913-2917.

Granados, M. L., Poves, M. D. Z., Alonso, D. M., Mariscal, R., Galisteo, F. C., Moreno-Tost, R., Santamaria, J., Fierro, J. L. G., Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 73, 317–326.

Guo, M., Zhao, E., Lu, B. C-Y., Correlation of phase equilibria of liquid fatty acids and their esters in supercritical carbon dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998, 37, 1586-1590.

Hamman, H., Solubility of pure lipids in supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, 1992, 5, 101-106.

Han, H. W., Cao, W. L., Zhang, J. C., Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO<sub>2</sub> as co-solvent. *Process Biochemistry*, 2005, 40, 3148-3151.

Hegel, P. E., Mabe, G. D. B., Pereda, S., Zabaloy, M. S., Brignole, E. A., Phase equilibria of near critical CO<sub>2</sub> + propane mixtures with fixed oils in the LV, LL, and LLV region. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2006, 37, 316-322.

Hegel, P., Mabe, G., Pereda, S., Brignole, E. A., Phase transitions in a biodiesel reactor using supercritical methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 46, 6360-6365.

Imahara, H., Minami, E., Hari, S., Saka, S. Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. *Fuel*, 2007, 87, 1–6.

Imahara, H., Xin, J., Saka, S., Effect of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> addition to supercritical methanol on reactivities and fuel qualities in biodiesel production. *Fuel*, 2009, 88, 1329-1332.

Jackson, M. A., King, J. W. Lipase-catalyzed glycerolysis of soybean oil in supercritical carbon dioxide. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1997, 74, 103-106.

Joung, S. N., Yoo, C. W., Shin, H. Y., Kim, S. Y., Yoo, K-P., Lee, C. S., Hoh, W. S., Measurements and correlation of high-pressure VLE of binary CO<sub>2</sub>-alcohol systems (methanol, ethanol, 2-methoxyethanol and 2-ethoxyethanol). *Fluid Phase Equilibria*, 2001, 185, 219-230.

Karmee, S. K., Chadha, A. Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*. *Bioresource Technology*, 2005, 96, 1425–1429.

Kikic, I., Lora, M., Bertucco, A. A thermodynamic analysis of three-phase equilibria in binary and ternary systems for applications in rapid expansion of a supercritical solution (RESS), particles from gas-saturated solutions (PGSS), and supercritical antisolvent (SAS). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36, 5507-5515.

King, J., List, G. R., Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry, AOCS Press, Illinois, 1996.

Knez, Z., Habulin, M., Compressed gases as alternative enzymatic-reaction solvents: a short review. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2002, 23, 29-42.

Kwak, T. Y., Mansoori, G. A., Van der Waals mixing rules for cubic equation of state. Applications for supercritical fluid extraction modeling. *Chemical Engineering Science*, 1986, 41, 1303-1309.

Li, X., Lu, G., Guo, Y., Wang, Y., Zhang, Z., Liu, X., A novel solid superbase of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its catalytic performance for the transesterification of soybean oil to biodiesel. *Catalysis Communications*, 2007, 8, 1969–1972.

Ma F., Hanna M.A., Biodiesel production: a review. *Biosource Technology*, 1999, 70, 1 - 15.

Macleod, C. S., Harvey, A.P., Lee, A. F., Wilson, K., Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 135, 63-70.

Maheshwari P., Nikolov Z. L., White T. M., Hartel R., Solubility of fatty acids in supercritical carbon dioxide. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1992, 69, 1069-1076.

Marchetti, J. M., Miguel, V. U., Errazu, A. F., Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. *Fuel*, 2007, 86, 906–910.

McHugh, M. A., Yogan, T. J. 3-Phase solid liquid gás equilibria for 3 carbon-dioxide hydrocarbon solid systems, 2 ethane hydrocarbon solid systems, and 2 ethylene hydrocarbon solid systems. *J. Chem. Eng. Data*, 1984, 29, 112-115.

McHugh, M. A., Krukonis, V. J., Supercritical Fluids Extraction: Principles and Practice, 2ª Edição.; Butterworths: Boston, 1994.

Ndiaye, P. M., Equilíbrio de fases de óleos vegetais e de biodiesel em CO<sub>2</sub>, propano e n-butano. Tese de Doutorado – Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004, Rio de Janeiro – RJ.

Noyori, R., Supercritical Fluids: Introduction. *Chemical Reviews*, 1999, 99, 353-354.

Oliveira D., Estudo comparativo da produção enzimática de ésteres a partir de óleos vegetais em solvente orgânico e CO<sub>2</sub> supercrítico. Tese de Doutorado – PEQ – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000, Rio de Janeiro – RJ.

Oliveira, D., Oliveira, J. V., Enzymatic alcoholysis of palm kernel oil in n-hexane and in SCCO<sub>2</sub>. *J. Supercrit. Fluids*, 2001, 19, 141-148.

Oliveira, J. V., Oliveira, D., Kinetics of the enzymatic alcoholysis of palm kernel oil in supercritical CO<sub>2</sub>. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, 39, 4450-4454.

Park, S. J., Kwak, T. Y., Mansoori G. A., Statistical mechanical description of supercritical fluid extraction and retrograde condensation. *International Journal of Thermophysics*, 1987, 8, 4, 449-471.

Pearce, D. L., Jordan, P. J., Solubility of triglycerides in carbon dioxide. *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Symposium on Supercritical Fluids*, Boston, MA, 1991, 2, 478-481.

Peng, D-Y., Robinson, D. B., A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, 1976, 15, 1, 59-64.

Petkovic, L. M., Ginosar, D. M., Burch, K. C., Supercritical fluid removal of hydrocarbons adsorbed on wide-pore zeolite catalysts. *Journal of Catalysis*, 2005, 234, 2, 328–339.

Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., Azevedo, E. G., Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, 3 ed, Prentice Hall, Upper Saddle River, 1999.

Press, W. H., Flannery, B. P., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T., Numerical recipes in FORTRAN: The art of scientific computing. Cambridge University Press, second edition, 1992.

Ramsey, E., Sun, Q., Zhang, Z., Zhang, C., Gou, W., Mini-review: green sustainable processes using supercritical fluid carbon dioxide. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21, 720-726.

Reid, R. C, Prausnitz, J. M., Poling, B. E., The properties of gases and liquids. McGraw-Hill Book Company, fourth edition, 1988.

Reis, S. C. M., Reid, M. G., Nascimento, R. S. V., Lachter, E. R., Transesterificação dos óleos de coco de babaçu e soja com metanol em presença de resinas sulfônicas. *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise*, 2003, Rio de Janeiro, 1, 222-225.

Ribeiro, M. A., Bernardo-Gil, M. G., Solubilities of triolein in supercritical CO<sub>2</sub>. *J. Chem. Eng. Data*, 1995, 40, 1188-1192.

Rizvi, S. S. H., Supercritical Fluid Processing of Food and Biomaterials, Blackie Academic & Professional, Glasgow, UK. 1994.

Rosso, S. R., Franceschi, E., Borges, G. R., Corazza, M. L., Oliveira, J. V., Ferreira, S. R. S., Phase equilibrium measurements of ternary systems formed by linoleic and linolenic acids in carbon dioxide/ethanol mixtures. *J. Chem. Thermodynamics*, 2009, 41, 1254-1258.



Saka, S., Kusdiana, D., Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel*, 2001, 80, 225-231.

Savage, P. E., Gopalan, S., Mizan, T. I., Martino, C. J., Brock, E. E., Reactions at supercritical conditions: applications and fundamentals. *AIChE J.* 1995, 41, 1723-1778.

Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M., Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 1998, 9, 199-210.

Sheng, W., Lu, B. C-Y., A modified volume-translated Peng-Robinson Equation with temperature dependent parameters. *Fluid Phase Equilibria*, 1990, 56, 71-80.

Shibasaki-Kitakawa, N., Honda, H., Kuribayashi, H., Toda, T., Fukumura, T., Yonemoto, T., Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, 2007, 98, 416-421.

Silveira Neto, B. A., Alves, M. B., Lapis, A. A. M., Nachtigall, F. M., Eberlin, M. N., Dupont, J., Suarez, P. A. Z., 1-n-Butyl-3-methylimidazolium tetrachloroindate (BMI-InCl<sub>4</sub>) as a media for the synthesis of biodiesel from vegetable oils. *Journal of Catalysis*, 2007, 249, 154–161.

Smith, M. B., March, J., Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure. John Wiley & Sons, Inc. Sixth Edition. United States of America, 2007, p.1414.

Stahl, E., Schutz, E., Mangold, H.K. Extraction of seed oils with liquid and supercritical carbon dioxide. *J. Agric. Food Chem.*, 1980, 28, 1153-1157.

Stuart, G. R., Dariva, C., Oliveira, J. V., High-pressure vapor-liquid equilibrium data for CO<sub>2</sub>-orange peel oil. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2000, 17, 181-189.

Suppes, G. J.; Dasari, M. A.; Daskocil, E. J. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 257, 213-223.

Tu, C. H., Group-contribution method for the estimation of vapor pressures. *Fluid Phase Equilibria*, 1994, 99, 105-120.

Tucker, S. C., Solvent density inhomogeneities in supercritical fluids. *Chem. Rev.*, 1999, 99, 391-418.

Valderrama, J. O., Alvarez, V. H., Phase equilibrium in supercritical CO<sub>2</sub> mixtures using a modified Kwak-Mansoori mixing rule. *AIChE Journal*, 2004, 50, 2, 480-488.

Wang, L., He, H., Xie, Z., Yang, J., Zhu, S., Transesterification of the crude oil of rapeseed with NaOH in supercritical and subcritical methanol. *Fuel Process Technology*, 2007, 88, 477-481.

Wright, H.J., Segur, J.B., Clark, H.V., Coburn, S.K., Langdon, E.E., DuPuis, R.N. A report on ester interchange. *Oil and Soap*, 1944, 21, 145 - 148.

Xie, W.; Huang, X.; Haitao, L.I., Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeólitas loaded with KOH as a heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, 2007, 98, 936-939.

Yang, Z., Xie, W., Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals. *Fuel Processing Technology*, 2007, 88, 631–638.

Yau, J. S., Chiang, Y. Y., Shy, D. S., Tsai, F. N., Solubilities of carbon dioxide in carboxylic acids under high pressures. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1992, 25, 544-548.

Yin J-Z., Xiao M., Song J-B., Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent. *Energy Conversion and Management*, 2008, 49, 908-912.

Yoo, K-P., Shin, H. Y., Lee, C. S., Approximate Nonrandom Two-Fluid Lattice-Hole Theory. General derivation and description of pure fluids. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 1997, 18, 965-972.

Zagonel, G. F., Obtenção e Caracterização de Biocombustíveis a partir da Transesterificação Etilica de Óleo de Soja. Dissertação (Mestrado em Química

Orgânica) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná. 2000, Curitiba-PR.

Zhong, M., Han, B., Yan, H., Solubility of stearic acid in supercritical CO<sub>2</sub> with cosolvents. *The Journal of Supercritical Fluids*, 1997, 10, 113-118.

Zhong, M., Han, B., Yan, H., Peng, D-Y., Effect of ethanol and n-octane on the solubility of stearic acid in supercritical CO<sub>2</sub>. *Fluid Phase Equilibria*, 1997, 134, 175-183.

## APÊNDICE A

Neste apêndice são apresentados os dados experimentais utilizados nos ajustes dos parâmetros de interação binária dos sistemas  $\text{CO}_2(1) + \text{metanol}(2)$ ,  $\text{CO}_2(1) + \text{ácido láurico}(3)$  e  $\text{metanol}(2) + \text{ácido láurico}(3)$ .

Dados experimentais da literatura utilizados no ajuste de  $k_{12}$  e  $l_{12}$  – Sistema  $\text{CO}_2 + \text{metanol}$ :

**Tabela A-1** – Dados experimentais obtidos por Joung *et al.* (2001), utilizados no ajuste de  $k_{12}$  e  $l_{12}$ .

T [K]	P [bar]	$x_1$	T [K]	P [bar]	$x_1$	T [K]	P [bar]	$x_1$
313,15	6,9	0,0424	320,15	89,3	0,8791	335,65	111,5	0,6651
313,15	27,3	0,1479	320,15	89,5	0,8860	335,65	112,5	0,6762
313,15	37,8	0,2199	330,00	7,8	0,0346	335,65	114,4	0,7759
313,15	56,0	0,3546	330,00	22,4	0,0960	335,65	114,5	0,7925
313,15	65,7	0,4555	330,00	31,2	0,1342	335,65	114,6	0,7940
313,15	78,4	0,7651	330,00	51,7	0,2365	342,80	6,7	0,0247
313,15	79,3	0,8218	330,00	60,7	0,2845	342,80	31,3	0,1145
313,15	79,9	0,8968	330,00	89,0	0,4836	342,80	42,0	0,1553
313,15	80,6	0,9147	330,00	94,2	0,5382	342,80	52,3	0,1961
313,15	81,0	0,9298	330,00	102,2	0,6779	342,80	73,7	0,2909
313,15	81,2	0,9350	330,00	104,8	0,7401	342,80	84,0	0,3427
313,15	81,5	0,9351	330,00	105,5	0,7694	342,80	104,1	0,4664
320,15	6,0	0,0326	330,00	105,7	0,8215	342,80	111,0	0,5234
320,15	26,9	0,1371	330,00	105,9	0,8243	342,80	116,4	0,5806
320,15	37,0	0,1913	335,65	8,4	0,0336	342,80	122,3	0,6792
320,15	57,2	0,3166	335,65	30,8	0,1208	342,80	122,1	0,6719
320,15	65,0	0,3750	335,65	44,1	0,1768	342,80	123,7	0,7311
320,15	81,4	0,5505	335,65	65,2	0,2760	342,80	123,9	0,7603
320,15	86,2	0,6757	335,65	74,4	0,3247	342,80	124,0	0,7610
320,15	88,5	0,8053	335,65	93,2	0,4471			
320,15	88,8	0,8287	335,65	102,8	0,5330			

Dados experimentais obtidos neste trabalho utilizados no ajuste de  $k_{13}$  e  $l_{13}$  – Sistema CO<sub>2</sub> + ácido láurico:

**Tabela A-2** – Dados experimentais utilizados no ajuste de  $k_{13}$  e  $l_{13}$ .

T [K]	P [bar]	$\sigma$ [bar]	$z_1$	Tipo	P [bar]	T [K]	$\sigma$ [K]	$z_1$	Tipo
303,45	74,64	0,4	0,7524	LV	100,23	298,75	0,1	0,7524	SF
303,72	145,05	0,3	0,8196	LL	129,90	299,15	0,1	0,7524	SF
303,55	172,86	0,3	0,9761	LL	160,17	299,45	0,1	0,7524	SF
313,62	100,63	0,8	0,7524	FF	203,57	298,65	0,1	0,8196	SF
313,68	158,85	0,6	0,8196	FF	150,25	297,85	0,1	0,8196	SF
312,55	185,84	0,6	0,9761	FF	204,51	297,10	0,1	0,9761	SF
323,02	122,11	0,3	0,7524	FF	114,40	295,70	0,1	0,9887	SF
323,38	175,85	0,2	0,8196	FF	134,38	295,60	0,1	0,9887	SF
323,38	203,02	0,4	0,9761	FF	174,17	294,85	0,1	0,9887	SF
332,72	143,60	0,6	0,7524	FF	203,72	294,45	0,1	0,9887	SF
332,88	193,86	0,5	0,8196	FF	64,79	295,35	0,3	0,9955	SF
332,98	219,85	0,4	0,9761	FF	100,39	290,65	0,1	0,9955	SF
343,05	165,26	0,4	0,7524	FF	147,52	289,50	0,1	0,9955	SF
342,98	213,48	0,7	0,8196	FF	197,52	289,15	0,1	0,9955	SF
343,05	237,76	0,9	0,9761	FF					

Dados experimentais obtidos neste trabalho, utilizados no ajuste de  $k_{23}$  e  $l_{23}$  – Sistema metanol + ácido láurico:

**Tabela A-3** – Dados experimentais utilizados no ajuste de  $k_{23}$  e  $l_{23}$ ,

T [K]	P[bar]	$\sigma$ [bar]	RMA	$z_1$	$z_2$	Tipo	T [K]	P[bar]	$\sigma$ [bar]	RMA	$z_1$	$z_2$	Tipo
303,55	59,59	0,2	6,0128	0,5598	0,3754	LV	323,15	142,04	0,4	1,9387	0,9642	0,0236	FF
303,55	64,22	0,7	1,9767	0,6675	0,2208	LV	323,15	139,15	0,7	1,9739	0,9745	0,0169	FF
303,58	65,38	0,6	6,0882	0,7474	0,2170	LV	323,05	118,38	0,5	2,1810	0,9895	0,0072	FF
303,32	81,40	0,6	2,0073	0,8248	0,1169	LL	333,05	75,04	0,4	5,9881	0,3414	0,5644	LV
303,28	90,53	0,1	1,9387	0,9642	0,0236	LL	333,02	82,95	0,4	2,0064	0,4617	0,3592	FF
303,02	67,65	0,1	2,1810	0,9895	0,0072	LV	333,15	103,95	0,2	6,0128	0,5598	0,3754	LV
313,45	56,85	0,3	5,9881	0,3414	0,5644	LV	333,32	124,03	0,9	1,9767	0,6675	0,2208	FF
313,38	61,41	0,4	2,0064	0,4617	0,3592	FF	332,95	127,00	0,9	6,0882	0,7474	0,2170	LV
313,22	73,28	0,9	6,0128	0,5598	0,3754	LV	333,28	161,15	0,1	2,0073	0,8248	0,1169	FF
313,38	81,57	0,5	1,9767	0,6675	0,2208	FF	333,15	166,86	0,7	1,9387	0,9642	0,0236	FF
313,32	81,14	0,6	6,0882	0,7474	0,2170	LV	333,15	162,71	0,4	1,9739	0,9745	0,0169	FF
313,28	109,62	0,3	2,0073	0,8248	0,1169	FF	332,88	139,23	0,3	2,1810	0,9895	0,0072	FF
313,15	114,75	0,5	1,9387	0,9642	0,0236	FF	343,15	85,31	0,3	5,9881	0,3414	0,5644	LV
313,15	111,94	0,3	1,9739	0,9745	0,0169	FF	343,05	94,65	0,0	2,0064	0,4617	0,3592	FF
313,25	94,36	0,4	2,1810	0,9895	0,0072	FF	343,12	120,30	0,2	6,0128	0,5598	0,3754	LV
323,35	65,91	0,4	5,9881	0,3414	0,5644	LV	343,05	144,67	0,8	1,9767	0,6675	0,2208	FF
323,25	72,19	0,1	2,0064	0,4617	0,3592	FF	343,08	147,63	0,1	6,0882	0,7474	0,2170	LV
323,42	88,18	0,6	6,0128	0,5598	0,3754	LV	343,15	182,53	0,1	2,0073	0,8248	0,1169	FF
323,25	101,60	0,2	1,9767	0,6675	0,2208	FF	343,15	186,13	0,1	1,9387	0,9642	0,0236	FF
323,18	105,17	0,1	6,0882	0,7474	0,2170	LV	343,15	182,75	0,3	1,9739	0,9745	0,0169	FF
323,12	136,01	0,7	2,0073	0,8248	0,1169	FF	342,85	157,43	0,3	2,1810	0,9895	0,0072	FF